



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Efecto magnetocalórico en cintas obtenidas por
enfriamiento ultrarrápido del compuesto
intermetálico DyNi₂**

Tesis que presenta

Pablo Jesús Ibarra Gaytán

Para obtener el grado de

Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. José Luis Sánchez Llamazares

San Luis Potosí, S.L.P., 06 de agosto de 2013



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "*Efecto magnetocalórico en cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido del compuesto intermetálico DyNi₂*" presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Pablo Jesús Ibarra Gaytán** y aprobada el **seis de agosto de dos mil trece** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José Luis Sánchez Llamazares
Director de la tesis

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Miguel Avalos Borja
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José Luis Sánchez Llamazares

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro: 262246).



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 001 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 6 días del mes de agosto del año 2013, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Miguel Avalos Borja	Presidente	IPICYT
Dr. Horacio Flores Zuñiga	Secretario	IPICYT
Dr. José Luis Sánchez Llamazares	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Pablo Jesús Ibarra Gaytán

sobre la Tesis intitulada:

Efecto magnetocalórico en cintas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido del compuesto intermetálico DyNi₂.

que se desarrolló bajo la dirección de

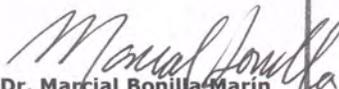
Dr. José Luis Sánchez Llamazares

El Jurado, después de deliberar, determinó

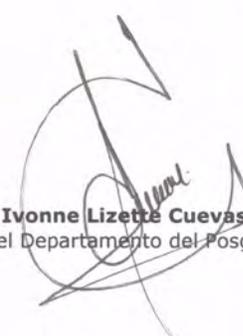
APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 18:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se expide el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 6 días del mes de agosto de 2013.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico




Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dedicatorias

Le dedico primeramente mi trabajo a Dios, el que me ha dado fortaleza para continuar en los momentos difíciles, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio; por ello, lo hago con toda la humildad que mi corazón puede demostrar.

De igual forma, a mis padres (Ramón Ibarra y Julia Gaytán), a quien les debo toda mi vida, les agradezco el cariño y su comprensión, a ustedes quienes han sabido formarme con buenos sentimientos, hábitos y valores, lo cual me ha ayudado a salir adelante buscando siempre el mejor camino.

A mi asesor por la instrucción y enseñanza, que sin él no hubiese sido posible concretar este trabajo.

Agradecimientos

A mi asesor Dr. José Luis Sánchez Llamazares, que llevas en el pensamiento, la enseñanza como escudo, como corona tu comprensión y talento. Admiro tu trabajo una bella y noble misión, predicando con tu ejemplo a generación tras generación. Me has enseñado muchas cosas, grandes conocimientos, experiencias propias o ajenas sin escatimar sufrimientos. Eres un gran confidente, un entrañable amigo, que me ha enseñado el camino. Hoy te digo gracias por todo en lo que me has apoyado, es un trozo de tu vida que a me has convidado. Espero seguir tus pasos quizá no sea en un salón, pero cualquiera que sea mi empleo tus consejos e instrucciones moraran en mi corazón. Quiero decirte que sin ti este trabajo no hubiera sido posible.

Al Dr. Pablo Álvarez, por su enseñanza e instrucción en las herramientas que se utilizaron para desarrollar este trabajo.

Al IPICYT y a la UNAM-IIM por facilitar el uso de todas sus instalaciones.

Contenido

Portada	i
Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Índice general	vii
Resumen	viii
Abstract	ix

Introducción.	1
Bibliografía de la introducción.	3
Capítulo 1. Base teórica.	5
1.1 Efecto magnetocalórico.	5
1.1.1 Descripción general del efecto magnetocalórico.	5
1.1.2 Medición del efecto magnetocalórico.	9
1.1.2 (a) Métodos directos.	9
1.1.2 (b) Métodos indirectos.	10
1.1.3 Capacidad de Refrigeración (RC) de un material Magnetocalórico.	12
1.2 Propiedades estructurales y magnéticas del compuesto intermetálico DyNi ₂ .	13
1.3 Estudios realizados sobre el efecto magnetocalórico del compuesto intermetálico DyNi ₂ .	17
Bibliografía del capítulo 1.	19
Capítulo 2. Técnicas experimentales de fabricación de cintas, y caracterización microestructural, estructural y magnética.	22
2.1 Fabricación de cintas por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio o melt-spinning.	22
2.2 Análisis por difracción de rayos x.	24
2.3 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos x.	25
2.4 Mediciones de magnetización.	27
Bibliografía del capítulo 2.	28
Capítulo 3. Resultados experimentales y discusión.	30
3.1 Análisis estructural, microestructural y termomagnético.	30
3.2 Propiedades magnetocalóricas.	36
Bibliografía del capítulo 3.	49
Conclusiones.	52
Anexo: Artículo científico en que se recogen los resultados de la tesis.	54

Resumen

Las propiedades magnetocalóricas (MC) de las fases de Laves han sido objeto de estudio en los últimos 15 años. Varios compuestos intermetálicos en los sistemas RNi_2 , RCo_2 , RAI_2 (R = tierra rara) presenta buenas propiedades como refrigerantes magnéticos entre 10 y 80 K. En el presente trabajo se reporta la obtención del compuesto intermetálico ferromagnético $DyNi_2$ en forma de cinta por solidificación rápida usando la técnica de temple rotatorio o 'melt spinning' y se estudian sus propiedades MC. Se reporta la variación de entropía magnética como función de la temperatura $\Delta S_M(T)$ y la capacidad de refrigeración RC hasta una variación máxima de campo magnético de $\mu_0\Delta H_{max}= 5$ T. Estos se comparan con muestras en bulto, así como otros materiales que presentan transiciones de primer y segundo orden que han sido referidos como candidatos potenciales para su uso en la refrigeración magnética en el rango de las bajas temperaturas. Las cintas fueron producidas a partir de una aleación en bulto previamente fabricada por fusión con arco eléctrico en atmósfera controlada de argón a partir de elementos de alta pureza ($\geq 99.9\%$). Las cintas se obtuvieron también en atmósfera controlada de argón de alta pureza, con una velocidad de giro de la rueda de cobre de 25 ms^{-1} . Los análisis por EDS, mostraron que la estequiometría de la aleación de partida se reprodujo en las cintas. El compuesto $DyNi_2$ mostró una estructura cúbica de tipo $MgCu_2$ (C15) propia de las fases de Laves, una temperatura de Curie T_C de 21.5 K y una magnetización de saturación a 2 K de $157\text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$. La entropía magnética máxima $|\Delta S_M^{peak}|$ para $\mu_0\Delta H_{max}=5$ T (2 T), fue de 23.5 (13.5) $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ lo que resulta un 10 (25) % mayor que la reportada para aleaciones policristalinas en bulto. Este aumento resulta de la combinación del carácter fuertemente anisotrópico de la magnetización en este material y de cierta orientación preferencial del eje de fácil magnetización de los cristales según la dirección de formación de la cinta. Por su parte, la capacidad de refrigeración $RC-1$ que se obtuvo para $\mu_0\Delta H_{max}=5$ T (2 T) fue de 519 (209) Jkg^{-1} , lo que resulta mayor en un 19 (49) % que lo que se reporta para aleaciones policristalinas $DyNi_2$ en bulto y es comparable o mayor que la reportada para materiales considerados como promisorios para la refrigeración magnética a muy bajas temperaturas.

Abstract

The magnetocaloric (MC) properties of Laves phases have been extensively investigated in the last fifteen years. Several intermetallic compounds in the RCo_2 , RAl_2 , and RNi_2 systems (R= rare earth), shows good MC properties as magnetic refrigerants in the temperature range of 10-80 K. In the present work it is reported both, the synthesis of alloy ribbons of the intermetallic ferromagnetic compound DyNi_2 by rapid solidification using the melt spinning technique and the study of its MC properties. The magnetic entropy change as a function of temperature $\Delta S_M(T)$ and the field-dependence of the refrigeration capacity (RC) to a maximum magnetic field change of $\mu_0\Delta H_{max}= 5$ T are reported. They are compared with the reported for both, bulk samples produced by conventional casting techniques followed of high temperature annealing and other materials showing first- or second-order magnetic transitions in a similar temperature range which have been referred as potential magnetic refrigerant candidates in a low temperature range. Ribbons were produced from a bulk alloys previously fabricated by Ar arc melting from highly pure elements ($\geq 99.9\%$). Ribbon flakes were fabricated under a controlled highly pure Ar atmosphere at a linear speed of the copper wheel of 20 ms^{-1} . EDS analyses indicate that the nominal chemical composition was well-reproduced in the alloy ribbons. The DyNi_2 compound crystallized into a cubic MgCu_2 -type Laves phase crystal structure, exhibiting a Curie temperature T_C of 21.5 K and a saturation magnetization at 2 K of $157\text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$. For a field change of $\mu_0\Delta H_{max}=5$ T (2 T), samples show a $|\Delta S_M^{peak}|$, of 23.5 (13.5) $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ which is a 10 (25) % higher than the reported to bulk polycrystalline alloys. These superior values result from a combination of the anisotropic magnetocaloric response of this material with the partial orientation of the easy magnetization direction of grains along the ribbon length due to the fabrication method employed. For $\mu_0\Delta H_{max}=5$ T (2 T), samples show a refrigeration capacity $RC-1$ of 519 (209) Jkg^{-1} . This is a 19 (49) % higher than the value obtained for bulk polycrystalline alloys and is comparable, or even higher, than the reported for different materials considered as promising magnetic refrigerants in the low temperature range.

INTRODUCCIÓN

El estudio del efecto magnetocalórico (EMC) es un tema de mucho interés actual para el desarrollo de la refrigeración magnética [1,2,3]. Esta nueva tecnología de refrigeración, tiene grandes ventajas con respecto a la refrigeración convencional, que se basa en la compresión-expansión de gases que resultan ser contaminantes del medio ambiente. Por una parte, la refrigeración magnética es más eficiente desde el punto de vista energético y, por otra, no contamina el medio ambiente. Para el desarrollo de esta tecnología se están estudiando, y se buscan, materiales con efecto magnetocalórico elevado en diferentes rangos de temperatura: desde temperatura ambiente hasta las más bajas temperaturas [4].

A medida que se avanza tecnológicamente en el desarrollo de esta nueva tecnología de refrigeración, se requiere disponer de materiales que sirvan como refrigerantes magnéticos en todos los rangos de temperatura. En particular, el rango de las bajas temperaturas resulta de mucho interés para la licuefacción de hidrógeno que se utiliza como combustible en la industria espacial y militar [5]. La temperatura de licuefacción del hidrógeno es de 20 K.

Las fases de Laves son compuestos formados por dos elementos, A y B, en la composición estequiométrica AB_2 en que los elementos tienen una relación de diámetro atómico $r_A/r_B = 1.225 \text{ \AA}$. Dentro de éstos, varios compuestos de las familias de materiales RM_2 con R= tierra rara y M= Ni, Co, Al, presentan elevado efecto magnetocalórico por lo que potencialmente pueden ser utilizados como refrigerantes magnéticos. Sus temperaturas de transición magnética suelen estar entre 10 y 80 K [6,7]. Dentro de éstos, algunos de los más importantes son los siguientes: RAI_2 , RCo_2 y RNi_2 [6]. En el presente trabajo se estudia el compuesto $DyNi_2$ que tiene una temperatura de Curie T_C de 21.5 K y cristaliza en estructura cúbica tipo $MgCu_2$ C15 propia de las fases de Laves [8]. Por otra parte, cálculos teóricos sobre el efecto magnetocalórico para este material y su comparación con datos experimentales *no publicados* obtenidos por V. K. Pecharsky y colaboradores [9,10], muestran que es de los materiales con mejores características para la refrigeración magnética a muy bajas temperaturas.

En la actualidad los estudios que hay sobre el efecto magnetocalórico en materiales basados en tierras raras y metales de transición con temperatura de transición cercana a los 20 K, corresponden a aleaciones en forma de bulto obtenidas por técnicas metalúrgicas convencionales; esto es, fusión por arco eléctrico o inducción seguido de un tratamiento térmico prolongado de homogenización a alta temperatura en atmósfera inerte o vacío. En este caso, los tiempos de homogenización que se reportan para que la aleación sea monofásica y ordenada estructuralmente son, como regla, muy prolongados; por lo tanto, resulta interesante evaluar su obtención por solidificación rápida empleando la técnica de temple rotatorio o “melt- spinning”. Ésta es una técnica relativamente simple en la que el material se obtiene en un solo paso; por otro lado, es de producción continua y masiva, y está implementada a escala industrial.

El tema de tesis desarrollado forma parte de la colaboración sobre el estudio del EMC en diferentes familias de materiales magnéticos entre el Profesor. J.L. Sánchez Llamazares, del IPICYT, y los Profesores Pedro Gorria Korres y Jesús A. Blanco, del Departamento de Física, Universidad de Oviedo, España, y el Dr. Pablo Álvarez Alonso del Departamento de Electricidad y Electrónica, Universidad del País Vasco (UPV), España.

El objetivo del presente trabajo, ha sido estudiar las propiedades magnetocalóricas del compuesto binario intermetálico $DyNi_2$ obtenido en forma de cinta empleando la técnica de temple rotatorio o “melt- spinning”. Esto permitirá determinar si esta técnica es apropiada para la obtención de este tipo de materiales y determinar si es o no un material que por sus propiedades magnetocalóricas puede ser potencialmente utilizado para la refrigeración magnética a bajas temperaturas. Para evaluar esto último, se presenta una comparación con otros materiales reportados recientemente en la literatura con temperaturas de transición cercanas a 21.5 K, que por su propiedades magnetocalóricas se considera que pueden ser utilizados como refrigerantes magnéticos. Es importante destacar que, según nuestro conocimiento, este material no ha sido obtenido con anterioridad por la técnica de “melt-spinning”. Sus propiedades magnetocalóricas para muestras

policristalinas en bulto tampoco se han reportado en detalle en la literatura (a excepción del curva de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ y variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)$ en función de la temperatura que aparecen en la referencia [9]). Ambos aspectos fueron confirmados formalmente por el Prof. Vitalij K. Pecharsky, del AMES Lab, Iowa State University, USA [10]. Como se mostrará, el efecto magnetocalórico que muestran las cintas es superior que el reportado en la literatura para muestras en bulto [9].

La presente tesis ha sido organizada como sigue. En el capítulo 1, *Base teórica*, se presentan tanto las magnitudes físicas que describen las propiedades magnetocalóricas de un material como las propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas del compuesto intermetálico DyNi₂. En el capítulo 2, *Técnicas experimentales de fabricación de cintas, y caracterización microestructural, estructural y magnética*, se describe la preparación de las cintas y las técnicas empleadas para su caracterización microestructural, estructural y magnética. En el capítulo 3, *Resultados experimentales y discusión*, se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos. Al final de cada capítulo se enumeran las referencias bibliográficas utilizadas. Por último, se dan las conclusiones generales. Todas las magnitudes físicas con que se trabaja están reportadas en el Sistema Internacional de Unidades (SI).

Bibliografía de la introducción.

- [1] Recent developments in magnetocaloric materials K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [2] Advanced magnetocaloric materials: what does the future hold ? V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Int. J. Refrig. **29**, 1239 (2006)
- [3] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., Int. J. Refrig. **31**, 945 (2008)
- [4] Magnetocaloric Materials, K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, Annu. Rev. Mater. Sci. **30** (2000).

- [5] Hydrogen liquefaction by magnetic refrigeration, K. Kamiya, H. Takahashi, T. Numazawa, H. Nozawa, and T. Yanagitani, Cryocoolers 14, edited by S.D. Miller and R.G. Ross, Jr., Cryocoolers ISBN 10: 1934021008 **14**, 637 (2007) .
- [6] K. A. Gschneidner Jr. and V. K. Pecharsky, J. Magn. Magn. Mater. **44**, 200 (1999).
- [7] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [8] J. H. Wernick and S. Gellers, Trans. AIME **218**, 806 (1960).
- [9]. Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect of DyAl₂, ErAl₂, and DyNi₂, P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, Jr, Phys. Rev. B **58**, 12110 (1998).
- [10] V. K. Pecharsky, comunicación privada (2012).

CAPÍTULO 1. BASE TEÓRICA.

En este capítulo se presentan los aspectos conceptuales y teóricos más importantes relacionados con el efecto magnetocalórico (EMC) y se describen las propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas del compuesto intermetálico DyNi_2 . Ambos aspectos son esenciales para la discusión e interpretación de los resultados que se recogen en este trabajo de tesis. En el epígrafe 1.1 se definen las magnitudes principales que describen las propiedades magnetocalóricas de un material con transición de segundo orden; para esto nos basamos en una descripción genérica en lo que se refiere a materiales ferromagnéticos. En el epígrafe 1.2 se describen las propiedades estructurales y magnéticas del compuesto intermetálico DyNi_2 , mientras que en el epígrafe 1.3 se describen los estudios realizados hasta el momento por otros autores sobre sus propiedades magnetocalóricas.

1.1 Efecto magnetocalórico (EMC).

1.1.1 Descripción general del efecto magnetocalórico.

El efecto magnetocalórico fue descubierto por E. Warburg en 1881 [1]. Cuando se aplica un campo magnético $\mu_0 H$ a un material ferromagnético en condiciones adiabáticas, sus momentos magnéticos tienden a ordenarse según la dirección del campo, lo que lleva a una disminución de la entropía magnética S_M del sistema. Por lo tanto, para que la entropía total del sistema permanezca constante, la entropía de la red cristalina S_L deberá aumentar en la misma cantidad, lo que se manifiesta como un incremento en la temperatura del material en condiciones adiabáticas ΔT_{ad} . Este efecto ocurre también en sentido opuesto, esto es, si se retira el campo magnético en condiciones adiabáticas habrá una disminución de la temperatura del material [2]. Tanto la variación de temperatura adiabática ΔT_{ad} como de entropía magnética ΔS_M caracterizan al EMC que, según muestra la [figura 1.1](#), tiene un máximo a la temperatura de Curie T_C del material.

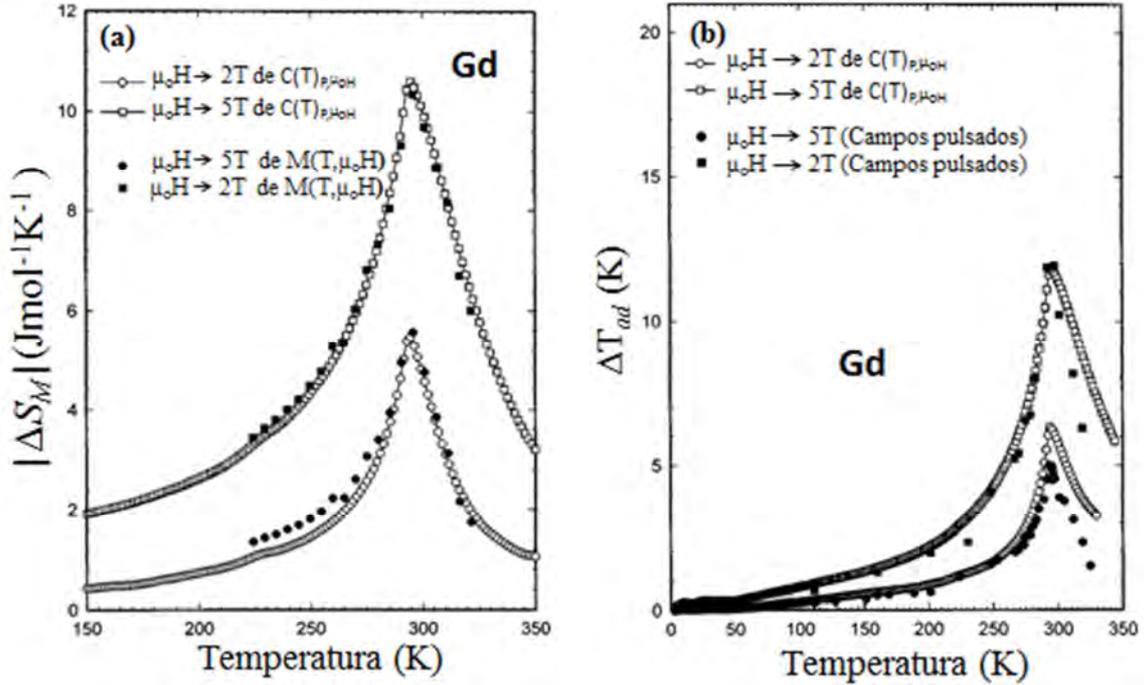


Figura 1.1. Caracterización del EMC en el Gd mediante la curva variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ (a) y de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H}$ (b) en función de la temperatura para una variación de campo $\mu_0\Delta H$ de 2 T y 5 T. En (a) los símbolos sólidos y abiertos representan la curva $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ obtenida a partir de las mediciones de magnetización y capacidad calorífica, respectivamente. En (b) los símbolos sólidos y abiertos representan la curva $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H}$ que se obtiene a partir de mediciones directas aplicando un campo pulsado y mediciones de capacidad calorífica, respectivamente [12].

La entropía total de un material ferromagnético está dada por la suma de la entropía asociada a la red cristalina S_L , al movimiento de los electrones S_E y a los momentos magnéticos S_M ; por lo tanto, su variación vendrá dada por

$$\Delta S_{TOTAL}(T, \mu_0H) = \Delta S_L(T) + \Delta S_E(T) + \Delta S_M(T, \mu_0H) \quad (1.1)$$

Para un material ferromagnético la termodinámica del efecto magnetocalórico en términos de estas magnitudes a temperaturas en torno a la temperatura de Curie se ilustra en la [figura 1.2](#). El EMC puede caracterizarse por la variación de

entropía magnética (ΔS_M) en un proceso isotérmico y por la variación de temperatura adiabática (ΔT_{ad}) en un proceso adiabático [2].

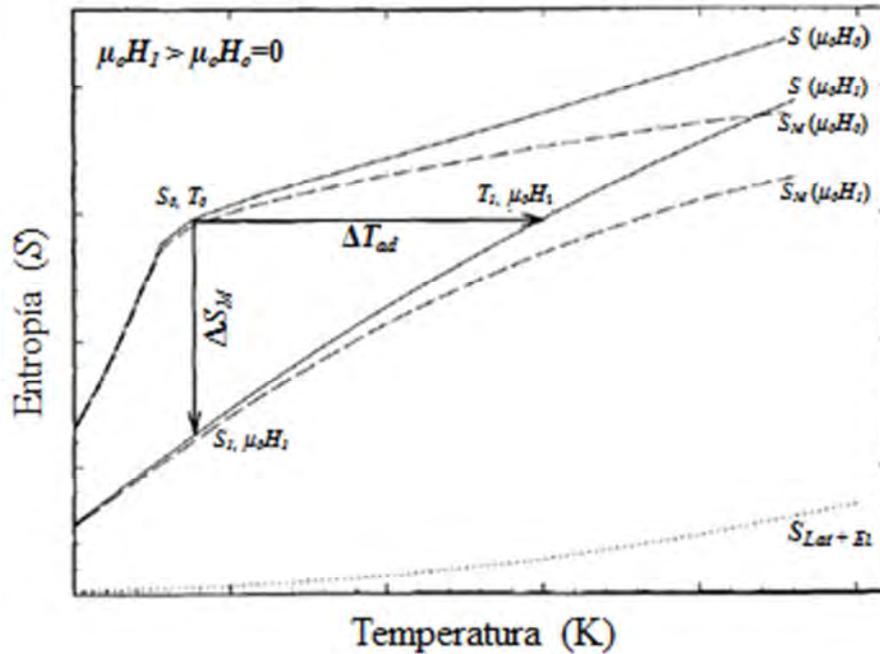


Figura 1.2. Diagrama de entropía versus temperatura $S(T)$ para un sólido magnético [8]. El mismo es útil para ilustrar la termodinámica del efecto magnetocalórico. Las líneas sólidas representan la curva $S(T)$ a dos valores de campo magnético, $\mu_0 H_0 = 0$ y $\mu_0 H_1 > 0$. La flecha horizontal representa un proceso adiabático, que produce una variación de temperatura ΔT_{ad} en el material, mientras que la flecha vertical la variación de entropía magnética ΔS_M en condiciones isotérmicas cuando el campo varía de $\mu_0 H_0 = 0$ a $\mu_0 H_1$ [$\mu_0 \Delta H = (\mu_0 H_1 - \mu_0 H_0)$]. La línea punteada que aparece en la parte inferior de la figura representa la suma de la entropía electrónica y de red, que es pequeña. Por su parte, las líneas discontinuas muestran cómo sería la curva $S_M(T)$ para los dos campos. S_0 y T_0 representan la entropía y la temperatura a campo cero, y S_1 y T_1 la entropía y temperatura para $\mu_0 H_1$.

La variación de temperatura en condiciones adiabáticas asociada a la estructura magnética del material para una variación de campo magnético dada por $\mu_0 \Delta H = (\mu_0 H_f - \mu_0 H_i)$ puede escribirse como:

$$\Delta T_{ad}(T) \mu_0 \Delta H = [T(S) \mu_0 H_f - T(S) \mu_0 H_i]_s \quad (1.2)$$

Por otra parte, la variación de entropía magnética para un proceso isotérmico viene dada por:

$$\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H} = [S_M(T)_{\mu_0H_f} - S_M(T)_{\mu_0H_i}]_T \quad (1.3)$$

Dado que la magnetización y la entropía magnética dependen de la temperatura y campo magnético, entonces su variación viene dada por la relación de Maxwell [3]:

$$\left(\frac{\partial S_M(T, \mu_0 H)}{\partial \mu_0 H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} \quad (1.4)$$

Despejando ∂S_M e integrando en ambos miembros de esta ecuación se tiene que:

$$\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H} = \int_0^{\mu_0 H_{\max}} dS_M(T, \mu_0 H)_T = \mu_0 \int_0^{\mu_0 H} \left(\frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_{\mu_0\Delta H} dH \quad (1.5)$$

Tanto $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ como $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H}$ dependen de T y $\mu_0\Delta H$. Ésta es la razón por la cual cuando se caracteriza un material magnetocalórico es deseable reportar ambas magnitudes como función de T para un valor dado de $\mu_0\Delta H$ o como función de $\mu_0\Delta H$ para una T dada [3]. A modo de ejemplo, en la [figura 1.3](#) se muestran ambas curvas, $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ y $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H}$, para el compuesto intermetálico ErAl_2 [4].

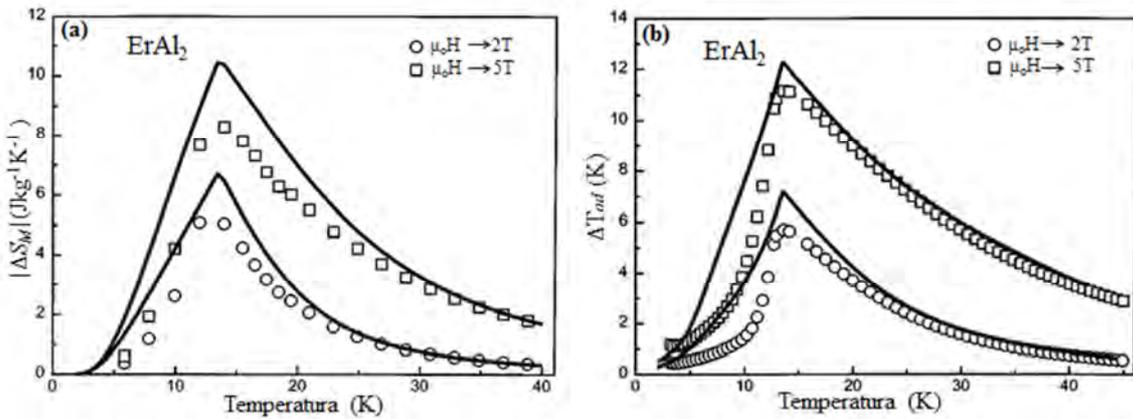


Figura 1.3 Ejemplo de curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ (a) y de variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H}$ (b) para variaciones de campo $\mu_0\Delta H$ de 2 T y 5 T para el compuesto intermetálico ErAl_2 . Las curvas con línea continua representan curvas calculadas y las curvas con círculos y cuadros huecos representan los valores medidos experimentalmente. Tomado de la referencia [4].

Es interesante notar que las curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ son asimétricas. Esto es, en la región ferromagnética la caída es más rápida que en la región paramagnética. Lo mismo sucede con las curvas de variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H}$. La entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ se mide en $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ o $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. El valor máximo de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{peak}|$ suele encontrarse justo a la temperatura de Curie T_C . El semi-ancho de la curva δ_{FWHM} es otro parámetro importante que caracteriza a la curva $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$.

1.1.2 Medición del efecto magnetocalórico

El efecto magnetocalórico se puede medir de forma directa o indirecta según se describe a continuación.

1.1.2(a) Métodos directos.

Las técnicas directas para medir el efecto magnetocalórico se basan en la medición de la variación de temperatura del material en condiciones adiabáticas ΔT_{ad} mediante un sensor de temperatura en contacto íntimo con el material cuando se hace variar el campo magnético aplicado de un valor inicial $\mu_0 H_i$ (usualmente cero) a un valor final $\mu_0 H_f$. El problema principal de este tipo de técnicas radica en que el sensor de temperatura debe hacer buen contacto con la muestra. Por otro lado, para realizar buenas mediciones de ΔT_{ad} se requiere que el campo magnético varíe rápidamente. Las mediciones se pueden efectuar fijando la muestra y variando el campo magnético [4], o bien introduciéndola y extrayéndola en una región donde el campo magnético sea constante [5]. Esta última es la opción más sencilla. Cuando se emplean electroimanes resistivos para generar el campo magnético, el campo que estos generan por lo general no sobrepasa 2 T [6]. La precisión de las técnicas experimentales directas depende de los errores termométricos, la calidad del aislante térmico de la muestra (para que se consiga el régimen adiabático), la variación en la lectura del sensor de temperatura debido al efecto del campo aplicado, entre los factores más importantes [4,5,7].

1.1.2(b) Métodos indirectos

A diferencia de los métodos directos, en que se mide directamente el cambio de temperatura adiabática ΔT_{ad} que experimenta el material, los métodos indirectos permiten obtener $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ a partir de mediciones de magnetización [3,7,8] o bien $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ y $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H}$ a partir de las mediciones de capacidad calorífica [3,9,10]. Lo más común en la literatura es hacer mediciones de magnetización con lo cual se puede obtener a partir de la relación de Maxwell la curva $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$. En este caso se deben medir isotermas de magnetización $M(\mu_0H)$ cada cierto ΔT en la región donde el material presenta su transición ferromagnética.

La variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ para una variación de campo dada $\mu_0\Delta H$, se obtiene mediante la relación de Maxwell:

$$\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H} = \mu_0 \int_0^{\mu_0 H_{\max}} \left(\frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} dH \quad (1.6)$$

y esto se hace integrando los valores de magnetización para una variación de campo de 0 a $\mu_0\Delta H_{\max}$ para cada temperatura, así se obtiene el área bajo cada isoterma, de manera que el área entre una isoterma y la siguiente es proporcional a la variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ para esa variación de campo. La precisión en los valores que se obtienen de $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ calculados a partir de los datos experimentales de magnetización depende de la exactitud en la medición del momento magnético, temperatura (T) y el campo μ_0H [7,8]. Además de lo anterior, $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ y $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H}$ se pueden obtener a partir de la medición de capacidad calorífica $C(T)_{P, \mu_0H}$ en función de la temperatura a campo cero y a un valor dado de campo. Ésta sería otra forma para caracterizar el efecto magnetocalórico en un material dado [9,10]. La entropía total $S(T)_{P, \mu_0H}$ del material para estos valores de campo viene dada por:

$$S(T)_{P, \mu_0 H_i} = \int_0^T \frac{C(T)_{P, \mu_0 H_i}}{T} dT \quad (1.7)$$

y

$$S(T)_{P, \mu_0 H_f} = \int_0^T \frac{C(T)_{P, \mu_0 H_f}}{T} dT \quad (1.8)$$

Al sustituir estas dos expresiones en la ecuación (1.3) e integrando en un intervalo de 0 a una temperatura T dada, se obtiene la expresión que permite calcular la variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_o\Delta H}$ a partir de las curvas de capacidad calorífica $C(T)_{P,\mu_oH}$ [9,10]:

$$\Delta S_M(T)_{\mu_o\Delta H} = \Delta S(T)_{\mu_o\Delta H} = \int_0^T \left(\frac{C(T)_{P,\mu_oH_f} - C(T)_{P,\mu_oH_i}}{T} \right)_{\mu_o\Delta H} dT \quad (1.9)$$

Por otra parte, la variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_o\Delta H}$ se puede calcular mediante la siguiente expresión [9,10]:

$$\Delta T_{ad}(T)_{\mu_o\Delta H} = -\mu_o \int_{\mu_oH_i}^{\mu_oH_f} \left(\frac{T}{C(T,\mu_oH)} \right)_{\mu_o\Delta H,P} \left(\frac{\partial M(T,\mu_oH)}{\partial T} \right)_{\mu_o\Delta H,P} dH \quad (2.0)$$

A modo de ejemplo, en la [figura 1.4](#) se presentan las curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_o\Delta H}$ y variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_o\Delta H}$ para una muestra de Gd obtenidas a partir de las mediciones de capacidad calorífica [7].

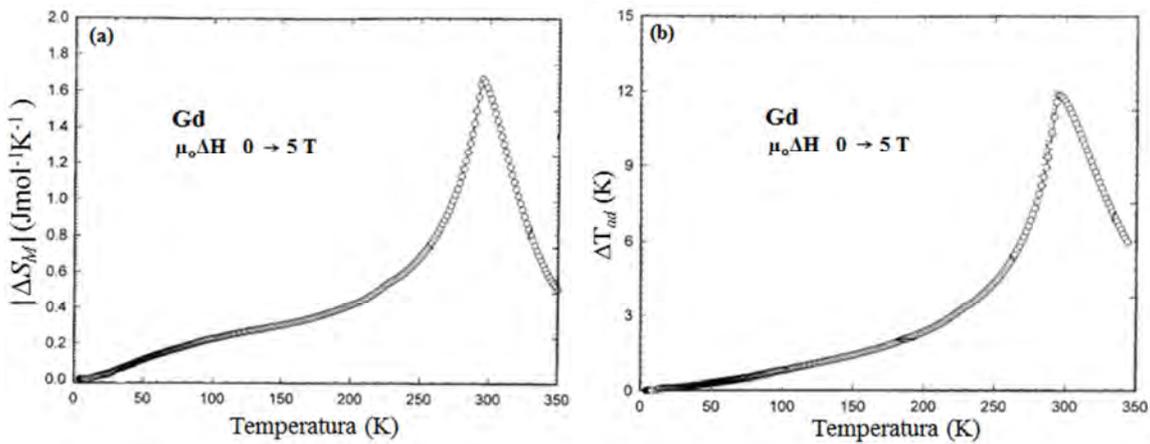


Figura 1.4 Ejemplo de curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_o\Delta H}$ (a) y de variación de temperatura adiabática $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_o\Delta H}$ (b) medidas experimentalmente para el Gd. Las mismas fueron obtenidas a partir de mediciones de capacidad calorífica $C(T)_{P,\mu_oH}$ para una variación de campo $\mu_o\Delta H$ de 5 T. [7].

Obsérvese que la forma de las curvas $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ y $\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0\Delta H}$ en ambos casos es muy similar, tanto el valor máximo de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{peak}|$ y el valor máximo de variación de temperatura adiabática $|\Delta T_{ad}^{peak}|$ se encuentran a la temperatura de transición [7].

1.1.3 Capacidad de refrigeración (RC) de un material magnetocalórico.

La capacidad de refrigeración (en inglés, “refrigeration capacity” RC o “relative cooling power” RCP) de un material magnetocalórico se define como la cantidad de calor que este puede transferir del foco frío al foco caliente si se considera un ciclo ideal de refrigeración [11]. Esta magnitud, que se mide en Jkg^{-1} , permite estimar y comparar la eficiencia refrigerativa de diferentes materiales magnéticos [11]. La capacidad de refrigeración RC para una variación dada de campo magnético $\mu_0\Delta H$ se puede estimar a partir de la curva de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ de tres maneras distintas, como se ilustra en la [figura 1.5](#).

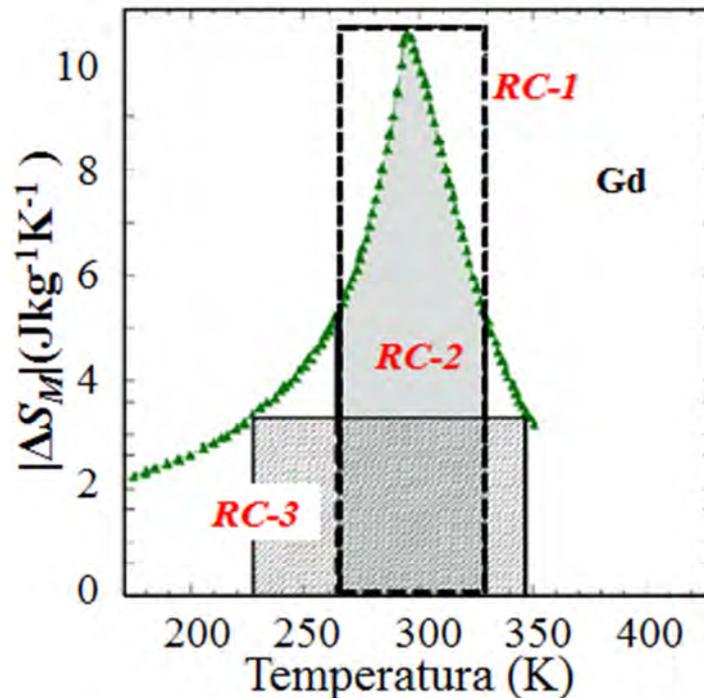


Figura 1.5 Curva de variación de entropía magnética en función de la temperatura para el Gd metálico [12]. En la misma se ilustran los tres métodos con que se puede estimar la capacidad de refrigeración de un material: RC-1, RC-2, y RC-3.

Para obtener $RC-1$ se toma el valor máximo de la entropía magnética $|\Delta S_M^{peak}|$ y se multiplica por el intervalo de temperatura que corresponde al semi-ancho de la curva de entropía magnética en función de la temperatura δT_{FWHM} :

$$RC-1 = |\Delta S_M^{peak}| \cdot \delta T_{FWHM} \quad (2.1)$$

Para obtener $RC-2$ se calcula el área debajo de la curva $\Delta S_M(T)$ que corresponde a su semi-ancho δT_{FWHM} ; es decir, el área bajo la curva comprendida entre la temperatura del foco frío T_{cold} y la temperatura del foco caliente T_{hot} : $\delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{cold}$:

$$RC-2 = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} [\Delta S_M(T)]_{\mu_o H} dT \quad (2.2)$$

Para el caso de $RC-3$, se debe calcular el área del rectángulo de mayor área que se pueda inscribir debajo de la curva $\Delta S_M(T)$, según se describe en la referencia 11.

1.2 Propiedades estructurales y magnéticas del compuesto intermetálico DyNi₂.

Las fases de Laves son compuestos intermetálicos de estequiometría AB₂ con una relación de radios atómicos r_A/r_B de ~ 1.225 [13]. El estudio sobre las propiedades especiales de la estructura cristalina de las fases de Laves inició entre los años 1920 y 1930. Fue el trabajo del científico alemán Fritz Laves el que por primera vez reveló las propiedades y características de este tipo de compuesto intermetálico [13]. Esto llevó a Schulze en 1939 [14] a introducir el término "Fases de Laves", el cual en la actualidad se utiliza para designar este tipo de aleaciones. J.B. Friauf fue el primero en estudiar las fases de Laves que cristalizan en estructuras tipo MgCu₂ [15,16]. Las fases de Laves muestran tres politipos diferentes de estructuras cristalinas: (a) tipo MgCu₂ cúbico (C15; grupo espacial Fd $\bar{3}m$); (b) tipo MgZn₂ hexagonal (C14; grupo espacial P6₃/mmc), y; (c) tipo MgNi₂

hexagonal (C36; grupo espacial $P6_3/mmc$) [17,13]. Las mismas se representan en la [figura 1.6](#).

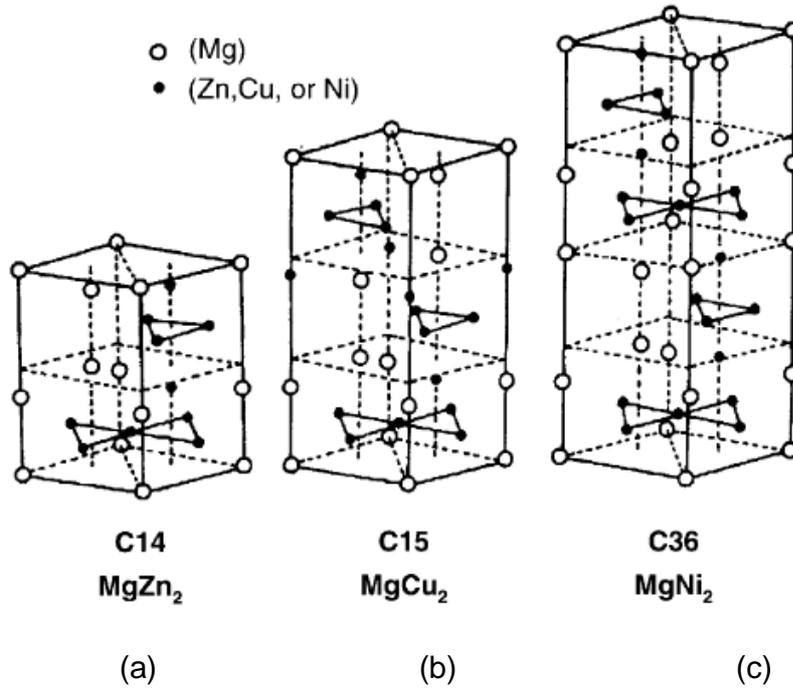


Figura 1.6 Politipos de las estructuras de las fases de Laves: (a) estructura cúbica tipo $MgCu_2$ (C15); (b) estructura hexagonal tipo $MgZn_2$ (C14), y; (c) estructura hexagonal tipo $MgNi_2$ (C36) [13].

El compuesto intermetálico $DyNi_2$ es una fase de Laves que cristaliza en la estructura tipo $MgCu_2$ (C15). Su celda unidad se muestra en la [figura 1.7](#) [18].

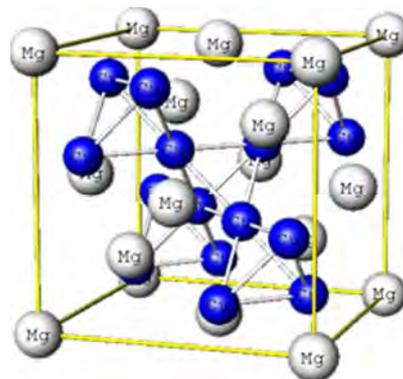


Figura 1.7 Celda unidad del $MgCu_2$ (C15). Tomado de [18].

En la [figura 1.8](#) se muestra el diagrama de fases del sistema binario Dy-Ni [19]. En el mismo aparecen todos los compuestos intermetálicos que se forman en condiciones de equilibrio termodinámico. El DyNi₂ es lo que suele denominarse como un compuesto estequiométrico. En la práctica esto significa que pequeños corrimientos en la composición podrían producir la formación ya sea de la fase DyNi o DyNi₃ (como fases secundarias).

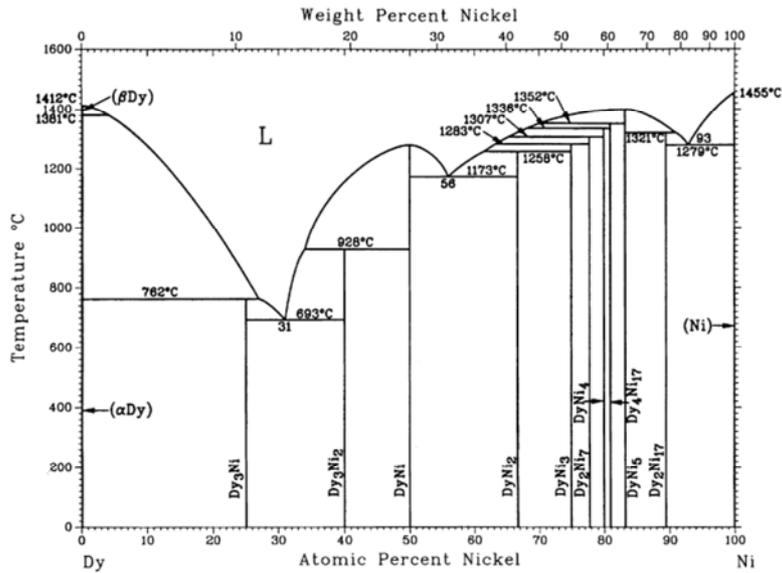


Figura 1.8 Diagrama de fases del sistema binario Dy-Ni [19].

En el compuesto intermetálico DyNi₂ el Ni no es magnético, por lo tanto, su magnetismo únicamente proviene de los átomos de Dy que suelen ser trivalentes (Dy³⁺) y se acoplan ferromagnéticamente [20, 21]. Estudios en etapas tempranas reportaron que este presentaba una temperatura de transición magnética, o temperatura de Curie T_C , entre 23 y 32 K [22,20], sin embargo, estudios posteriores demostraron que su T_C es de 21.5 K [23, 24].

Mediciones de magnetización en monocristales del compuesto intermetálico DyNi₂ sintetizados por el método de Bridgman [22], muestran que las direcciones de fácil y difícil magnetización son la [100] y [111], respectivamente, [22, 23]. La [figura 1.9](#) muestra la curva de magnetización a 1.5 K, medida en magnetones de Bohr por fórmula unidad (μ_B/DyNi_2), con respecto al campo aplicado $\mu_0 H$ según las

direcciones cristalográficas [100], [110] y [111] para dicho monocristal. La magnetización espontánea extrapolada a campo cero a lo largo de las direcciones [100], [110] y [111] es $8.8 \mu_B/\text{DyNi}_2$, $6.2 \mu_B/\text{DyNi}_2$ y $5.0 \mu_B/\text{DyNi}_2$, respectivamente [22]. El comportamiento anisotrópico de la magnetización hasta campos elevados, según muestra la figura, es lo que origina que este material pueda presentar una respuesta magnetocalórica anisotrópica. Esta última se explica por la marcada diferencia en la magnetización, que se alcanza a campos relativamente bajos, y el elevado campo de anisotropía que se requiere para alcanzar la saturación según las direcciones cristalográficas [110] y [111]. El mayor valor de $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ se alcanza cuando el campo magnético se aplica según la dirección [100].

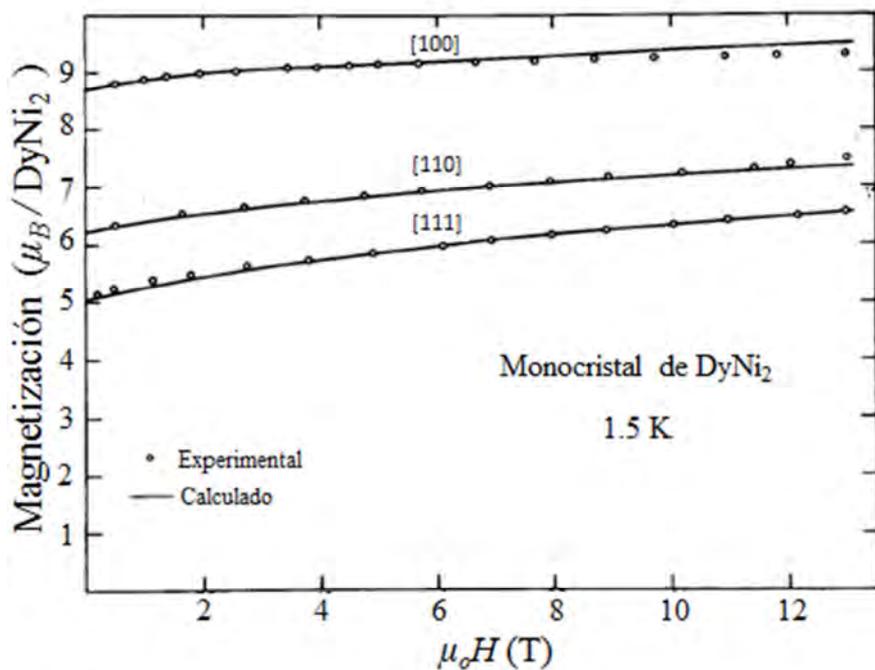


Figura 1.9 Magnetización a 1.5 K medida en unidades de μ_B/DyNi_2 en función del campo $\mu_0 H$ a lo largo de direcciones cristalográficas [100], [110] y [111] para un monocristal del compuesto intermetálico DyNi₂. [22].

1.3 Estudios realizados sobre las propiedades magnetocalóricas del compuesto intermetálico DyNi₂.

Los primeros cálculos teóricos sobre las propiedades magnetocalóricas del DyNi₂ se basaron en un Hamiltoniano que considera las interacciones de intercambio en la aproximación del campo molecular y la anisotropía cristalina [23]. Mediante los mismos se predijeron valores máximos de la variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{peak}|$ de 21.1 Jkg⁻¹K⁻¹ y 14.3 Jkg⁻¹K⁻¹ para variaciones de campo de 5 T y 2 T, respectivamente. Esos valores son cercanos a los que se han reportado experimentalmente en aleaciones policristalinas en bulto: 21.1 Jkg⁻¹K⁻¹ y 10.7 Jkg⁻¹K⁻¹, respectivamente (que aparecen también graficados en la referencia 23). En la [figura 1.10](#) se muestran las curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ calculadas y medidas que se reportan en esa referencia. Es interesante

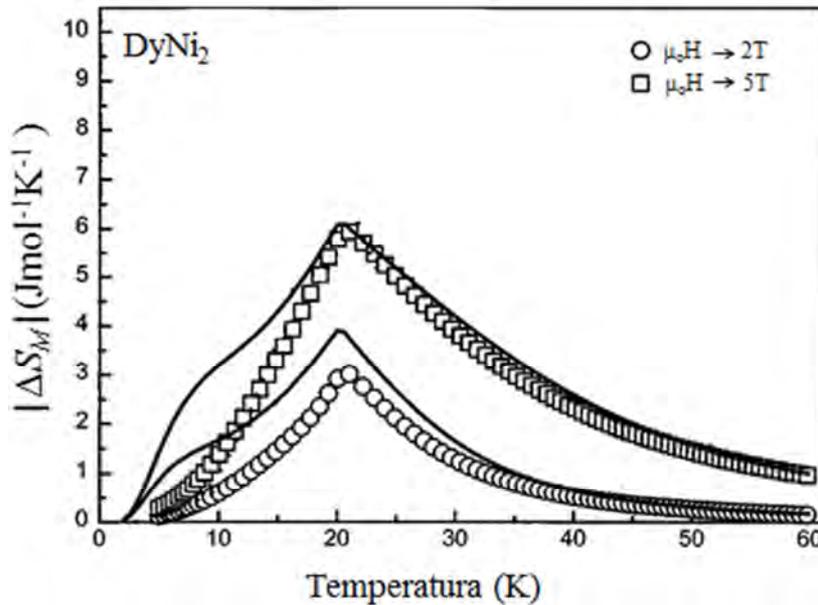


Figura 1.10 Curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ en función de la temperatura para el compuesto intermetálico DyNi₂ para variaciones de campo $\mu_0\Delta H$ de 2 y 5 T. La línea continua representa los valores calculados, mientras que los círculos y cuadros huecos representan los resultados obtenidos a partir de datos experimentales para una aleación policristalina en bulto [23]. El valor máximo de variación de entropía magnética medido es de 3.0 Jmol⁻¹K⁻¹ (10.7 Jkg⁻¹K⁻¹), y 5.9 Jmol⁻¹K⁻¹ (21.1 Jkg⁻¹K⁻¹) para 2 y 5 T, respectivamente.

notar que el estudio de las propiedades magneto-estructurales y magnetocaloricas de esta muestra policristalina en bulto nunca fueron objeto de una publicación independiente. Es decir, en la referencia 23, la referencia 17, aparece como '[17] Tiezhong Ma, K. A. Gschneidner, Jr., and V. K. Pecharsky, unpublished'. Como se explicara en el epígrafe 3.2 del capítulo 3, el Profesor V. K. Pecharsky tuvo la generosidad de enviarnos los datos experimentales de la muestra policristalina en bulto que aparece en la figura 1.10. Los mismos serán comparados con los obtenidos para las cintas de DyNi_2 que se estudian en el presente trabajo. La [figura 1.11](#) muestra las curvas $|\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}|$ calculadas y medidas para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 2 T y 5 T. La curva continua fue calculada considerando que el campo magnético está aplicado según el eje de fácil magnetización, mientras que la curva punteada corresponde a los datos obtenidos experimentalmente para la muestra en bulto policristalina (que, en principio, es isotrópica) [24]. Como es de esperar, la variación de entropía magnética calculada según el eje fácil es mayor que la medida para la muestra en bulto.

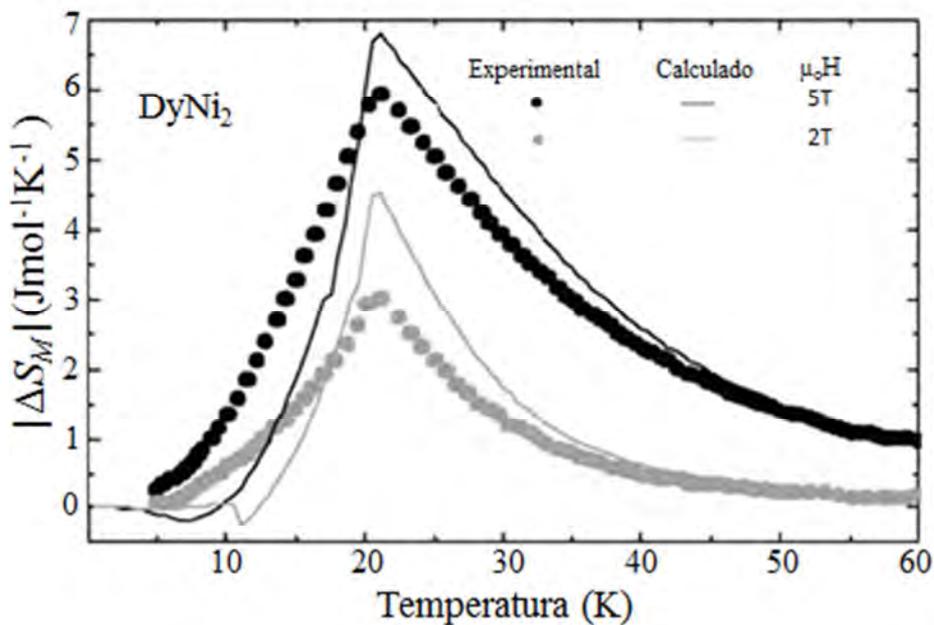


Figura 1.11 Curvas de variación de entropía magnética $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ en función de la temperatura para el compuesto intermetálico DyNi_2 para variaciones de campo $\mu_0\Delta H$ de 2 y 5 T. La línea continua representa los valores calculados según el eje de fácil magnetización mientras que los puntos representan los resultados obtenidos a partir de datos experimentales para una muestra en bulto [24].

La capacidad de refrigeración RC para este compuesto no aparece explícitamente reportada, sin embargo, $RC-1$ puede ser estimada a partir de las curvas de $\Delta S_M(T)_{\mu_0\Delta H}$ que se muestran en la [figuras 1.10 y 1.11](#), de acuerdo a la definición que se da en la sección 1.1.3. $RC-1$ alcanza valores de 140 y 434 JKg^{-1} para valores de campo $\mu_0\Delta H$ de 2 y 5 T, respectivamente.

Hasta el día de hoy el compuesto intermetálico DyNi_2 ha sido principalmente preparado por métodos metalúrgicos convencionales mediante las técnicas de fusión por arco eléctrico y fusión por inducción en atmósfera controlada [25], seguido de un tratamiento térmico prolongado, esto es, mayor a una semana a 1073 K [26,27]. También se ha reportado la obtención de monocristales obtenidos por el método de Bridgman [22] sobre los que se estudió su anisotropía magnética (resultados que se mostraron en la [figura 1.9](#)). La solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio o 'melt-spinning' se ha aplicado con éxito para producir diferentes materiales magnetocalóricos cristalinos tales como $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ [28], $(\text{MnFe})_2(\text{PGe})$ [29] y $\text{Gd}_5(\text{SiGeSn})_4$ [30]. En estos casos se pueden obtener cintas monofásicas directamente del fundido, o después de un tratamiento térmico relativamente corto comparado con el que se reporta para aleaciones en bulto. Como se mencionó en la Introducción, en el presente trabajo se producen cintas del compuesto DyNi_2 y se estudian sus propiedades magnetocalóricas. Los resultados son comparados con los reportados para la aleación en bulto ya mencionada.

Bibliografía del capítulo 1.

- [1] E. Warburg, Ann. Phys. **13**, 141 (1881).
- [2] Theoretical aspects of the magnetocaloric effect, N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, Phys. Reports **489**, 89 (2010).
- [3] Magnetocaloric materials, K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky Annu. Rev. Mater. Sci. **30**, 387 (2000).

- [4] Experimental device for study the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields, S. Y. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, Jr., *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 2432 (1997).
- [5] A sample traslatory type insert for automated magnetocaloric effect measurements, B. R. Gopal, R. Chahine, and T. K. Bose, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 1818 (1997).
- [6] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, IEEE Press-Wiley ISBN: 978-0-471-47741-9 (2009).
- [7] Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* **44**, **200** (1999).
- [8] Magnetic measurements: A powerful tool in magnetic refrigerator design.M. Földeàki, R. Chahine, and T. K. Bose, *J. Appl. Phys.* **77**, 3528 (1995).
- [9] *Magnetic Refrigerator Materials: Properties and Application*, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *Adv. Cryog. Eng.* **42A**, 423 (1996).
- [10] Thermodynamics of the magnetocaloric effect. V. K. Pecharky, K. A. Gschneidner and A. M. Tishin, *Phys. Rev. B*, **64**, 144406 (2001).
- [11] General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity, M.E Wood and W.H Potter, *Cryogenics*, **25**, 667(1985).
- [12] Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium, Dan'kov S Yu, Tishin A M, Pecharsky V K and Gschneidner K A Jr, *Phys. Rev. B*, **57**, 3478 (1998).
- [13] Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assesment of factors controlling Laves phase stability, F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, *Intermetallics*, **12**, 713 (2004).
- [14] Schulze GER, *Z Elektrochem.* **45**, 849 (1939).
- [15] Intermetallic compound crystal structures, J.B. Friauf. *J. Amer. Chem Soc.* **49** 3107 (1927).
- [16] The crystal structure of magnesium di-zincide, J.B. Friauf, *Phys Rev.* **29**, 34 (1927).
- [17] Structure-Bonding Relationships in the Laves Phases, Roy L. Johnston and Z. Roald Hoffmann, *Anorg. Allg. Chem.* **616**, 105 (1992).

- [18] Thermodynamic study of the formation rare earth-transition metal Laves compounds, S.S. Deodhar and P.J. Ficalora, *High Temp Sci.* **8**, 185 (1976).
- [19] Kinetics of DyNi₂ film growth by electrochemical implantation, H. Konishi, T. Nohira, and Y. Ito, *Electrochimica Acta* **48**, 563 (2003).
- [20] Magnetic Characteristics of Laves Phases Containing Lanthanide Metals Combined with Nickel, E. A. Skrabek and W. E. Wallace, *J. Appl. Phys.* **34**, 1356 (1963).
- [21] D. Givord, F. Givord, D. Gignoux, W. C. Koehler, and R.M. Moon, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 567 (1976).
- [22] Magnetic properties of a DyNi₂ single crystal, D. Gignoux and F. Givord, *Solid State Commun.* **21**, 499 (1977).
- [23] Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect of DyAl₂, ErAl₂, and DyNi₂, P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, *J. Phys. Rev. B* **58**, 12110 (1998).
- [24] A comparative study of the magnetocaloric effect in RNi₂ (R= Dy, Ho, Er) intermetallic compounds, E.J.R. Plaza, V.S.R. de Sousa, M.S. Reisc, P.J. von Ranke, *J. Alloys Compd.* **505**, 357 (2010).
- [25] Magnetic Studies on TbNi₂ and DyNi₂, H. Oesterreicher, J. Stanley, and R. Pitts *Phys. Status Sol.* **12a**, K65 (1972).
- [26] Mössbauer studies of hydrogen absorption in Dy, DyMn₂, DyFe₂, DyCo₂, and DyNi₂, R. L. Cohen, K. W. West, F. Oliver, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. B* **21**, 941 (1980).
- [27] A study on hydrogen-induced amorphization in C15 Laves phase DyNi₂ under different hydrogen pressures, H.-W. Li, K. Ishikawa, and K. Aoki, *J. Alloys Compd.* **399**, 69 (2005).
- [28] Large magnetocaloric effect in melt-spun LaFe_{13-x}Si_xO, Gutfleisch, A. Yan, and K.-H. Müller, L. Schultz, *J. Appl. Phys.* **97**, 10M305 (2005).
- [29] Magnetic entropy change in melt-spun MnFePGe, A. Yan, K.-H. Müller, L. Schultz, and O. Gutfleisch, *J. Appl. Phys.* **99**, 08K903 (2006).
- [30] The magnetocaloric effect and hysteresis properties of melt-spun Gd₅Si_{1.8}Ge_{1.8}Sn_{0.4} alloy, T. Zhang, Y. Chen, and Y. Tang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 5778 (2007).

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE FABRICACIÓN DE CINTAS, Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL, ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICA.

2.1 Fabricación de cintas por solidificación rápida mediante la técnica de temple rotatorio ó “melt-spinning”.

Las cintas policristalinas del compuesto intermetálico DyNi₂ fueron producidas a partir de una aleación en bulto previamente fabricada por fusión mediante arco eléctrico en atmósfera controlada. Para obtener la aleación en bulto se utilizó Dy de pureza 99.9% (Aldrich) y Ni de pureza 99.99% (Alfa Aesar) en el porcentaje en peso de acuerdo a la relación estequiométrica 1:2 (no fue necesario adicionar exceso alguno de estos dos elementos para conseguir dicha relación, ya que su presión de vapor es muy baja [1]). Estos elementos se fundieron en atmósfera controlada de Argón de alta pureza (99.999 %) dando lugar a una perla de DyNi₂. Para mejorar la homogeneidad, la perla se fundió tres veces. Una vez concluido este proceso se determinó por pesada simple que no hubo pérdida de masa.

La [figura 2.1\(a\)](#) muestra el esquema de funcionamiento de la técnica de temple rotatorio o “melt-spinning”. En la [figura 2.1\(b\)](#) se indican las partes principales que integran la cámara de un ‘melt-spinner’. Además de la cámara como tal, se dispone de un sistema de alto vacío y suministro de gas inerte (argón o helio) de muy alta pureza (≥ 99.999 %) para purgar y limpiar la misma, una conexión eléctrica para alimentar la bobina de inducción, una fuente de radiofrecuencia de elevada potencia (7-10 kW), que se usa para fundir la aleación mediante corrientes inducidas en el material, y una conexión de gas inerte de presión regulable conectada al crisol de cuarzo, que permite aplicar la sobrepresión necesaria para expulsar la aleación fundida sobre el disco de cobre en rotación. Antes de efectuar la fusión de la aleación por radiofrecuencia, la cámara se purga repetidas veces mediante varios ciclos de vacío-gas inerte, con el objeto de evacuar el oxígeno.

La solidificación por enfriamiento ultrarrápido inicia cuando el chorro de metal contacta la rueda de cobre y finaliza cuando éste sale despedido tangencialmente de la superficie de la rueda. La aleación solidificada tiene forma de cinta, con un grosor que puede típicamente variar entre 5 y 50 μm dependiendo de la velocidad tangencial de la rueda v [2].

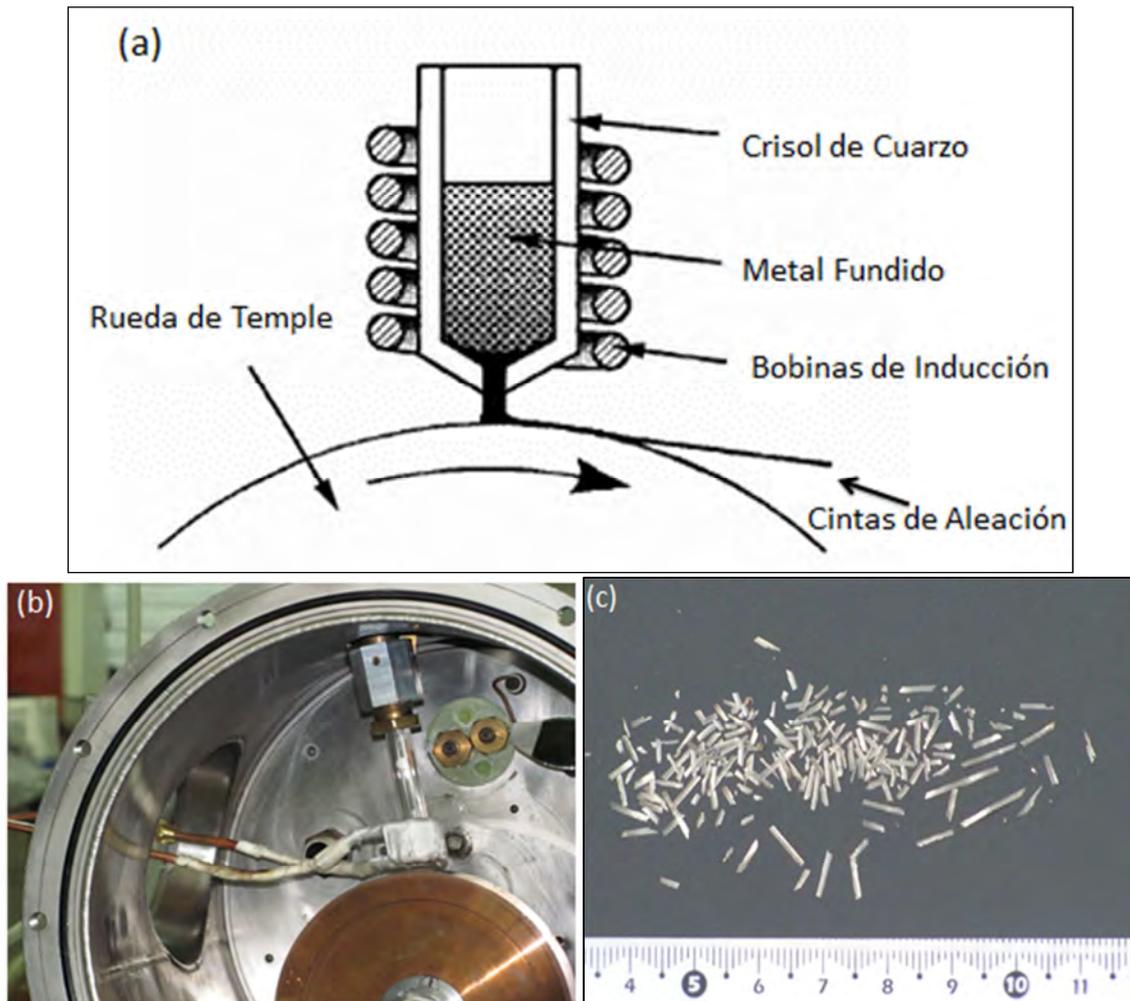


Figura 2.1 (a) Representación esquemática de la cámara de un “melt-spinner” o sistema de temple rotatorio; (b) fotografía tomada de la cámara del “melt-spinner” en que se efectuó la preparación de las cintas que se estudian en el presente trabajo. En la misma se observa dónde ocurre el proceso fusión de la aleación, la bobina de radio frecuencia, y la rueda de cobre sobre la que se inyecta el metal líquido para producir las cintas; (c) fotografía de los trozos de cintas del compuesto intermetálico DyNi_2 obtenidos mediante esta técnica.

En esta técnica de enfriamiento ultrarrápido se producen, o bien cintas metálicas largas y continuas - como, por ejemplo, en el caso de las aleaciones amorfas [3] - o bien trozos cortos y quebradizos cuando el material cristaliza, que es el caso de los compuestos intermetálicos basados en elementos de las tierras raras y metales de transición [4]. Cuando el material cristaliza, la microestructura de las cintas, o trozos de cinta, depende fuertemente de la velocidad tangencial de giro de la rueda, v , ya que este parámetro determina la rapidez de extracción de calor según la dirección perpendicular al disco (y al plano de las cintas). En la mayoría de estos equipos v suele variar entre 5 y 60 ms^{-1} [2]. En la figura 2.1(b) aparece una fotografía de la cámara de “melt-spinner” utilizado para producir las cintas que se estudian en este trabajo. Se muestra la rueda sobre la que se inyecta el metal fundido para dar lugar a la formación de cintas que es de 19 cm de diámetro. La velocidad de rotación del disco de cobre fue de 25 ms^{-1} y el proceso se efectuó en atmosfera controlada de Ar de alta pureza (99.999 %). En la figura 2.1 (c) aparecen las cintas obtenidas del compuesto intermetálico DyNi₂. Como se puede observar, la longitud de las cintas varió entre 3 a 15 mm; esto se debe a que la aleación que cristaliza, es frágil y en la medida que se solidifica se producen trozos de cinta. La anchura de las cintas varió entre 0.7 y 1 mm. Las cintas que se estudiaron en este trabajo no fueron elaboradas por el autor, sino obtenidas por su director de tesis. Sin embargo, el autor recibió un entrenamiento en el uso de esta técnica en el *Instituto de Investigación en Materiales* de la UNAM, México DF, con el mismo equipo en el que se prepararon las muestras que se estudian (como parte de la formación recibida durante sus estudios de maestría). El entrenamiento conllevó la fabricación de cintas de varios tipos de aleaciones bajo la supervisión del director de tesis y del Dr. Ángel Gabriel Lara Rodríguez (especialista en la técnica y responsable del equipo).

2.2 Análisis por difracción de rayos X.

Esta técnica permite identificar las fases presentes en un material y caracterizarlas estructuralmente (determinar el tipo de estructura cristalina, los parámetros de la

celda cristalina, la posición de los átomos dentro de la celda, entre otros aspectos) [7].

Los patrones de difracciones de rayos X de las cintas estudiadas fueron obtenidos a temperatura ambiente para muestras finamente pulverizadas en un difractómetro de polvo Brüker, modelo D8 Advance empleando radiación CuK_α ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5406 \text{ \AA}$). El paso empleado fue de $2\theta = 0.02^\circ$ y el tiempo de conteo de 10 segundos por punto.

La identificación cualitativa de fases se hizo con un software que contiene la base de datos del International Center for Diffraction data (ICDD) versión ICDD DDView+ 4.10.0 y PDF-4+2011 RDB 4.1002. El mismo se encuentra disponible en el Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN). En el capítulo 3, de *Resultados y experimentales y discusión*, se explica en detalle cómo se efectuó la indización de los picos de difracción.

Se hizo también un análisis cuantitativo del patrón de difracción de rayos X de polvos de las muestras obtenidas mediante el método de Rietveld [6] Con este fin se realizó un entrenamiento básico y se recibió asesoría por parte del Dr. Pablo Álvarez Alonso de la Universidad del País Vasco, España.

El refinamiento Rietveld de los datos estructurales a partir del difractograma de polvo de las cintas de DyNi_2 se llevó a cabo usando el programa FullProf versión 5.30 - Mar2012-ILL JRC (que es una aplicación gratuita que se puede bajar del sitio <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>) [8].

2.3 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X.

La Microscopia electrónica de barrido (en inglés “scanning electron microscopy”, SEM), provee información sobre la microestructura y la composición química elemental de un material: topografía, morfología, distribución de fases, y diferencias composicionales (distribución de elementos químicos mediante la detección de los electrones retrodispersados). Actualmente hay microscopios que

pueden alcanzar una resolución de nm y magnificaciones, o aumentos, de hasta 150.000x.

Para determinar la composición química elemental el microscopio debe disponer de un espectrómetro de dispersión de rayos X (en inglés “energy dispersive X ray spectroscopy”, EDS). Esta técnica consiste en generar un haz de electrones que barre cierta área de la superficie de una muestra y detectar los rayos X generados cuando el haz interactúa con la muestra. La detección de los rayos X emitida permite hacer el análisis químico elemental. La [figura 2.2](#) ilustra las diferentes señales obtenidas al hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra.

Los estudios SEM y EDS se hicieron en un microscopio electrónico de barrido de la firma FEI, modelo FIB DUAL BEAM FEI HELIOS 600 NANOLAB, equipado con un detector EDS (de la firma EDAX). El análisis químico elemental se hizo por ambas caras de las cintas (de composición nominal DyNi₂) y en su sección transversal, para cuantificar los elementos presentes.

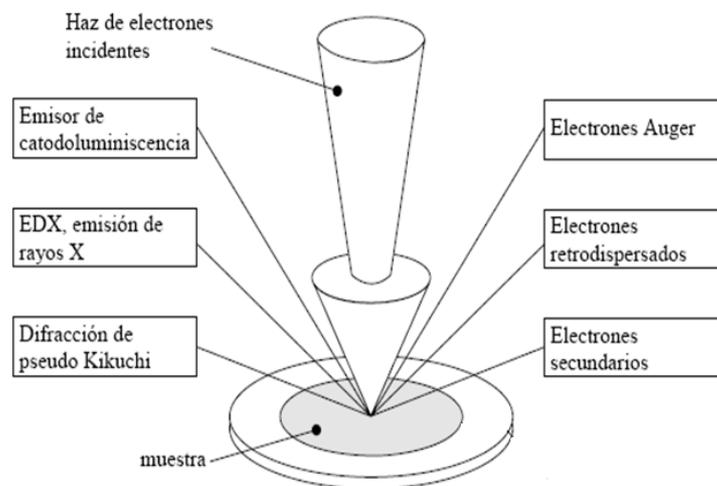


Figura 2.2. Representación esquemática del haz electrónico de un microscopio electrónico de barrido. El haz de electrones incide sobre el material hasta cierta profundidad (la cuál varía en función de la energía de los electrones) y al interactuar con el mismo se generan rayos X, electrones retrodispersados, electrones tipo Auger y electrones secundarios [9].

El objetivo fue determinar si las muestras estudiadas presentan o no la estequiometría 1:2, así como conocer la cantidad de oxígeno presente, con lo que

se puede establecer si hubo oxidación apreciable durante el proceso de fabricación de las cintas.

Las micrografías que se reportan se hicieron en régimen de electrones secundarios sobre la sección transversal y la cara de contacto y no contacto con la rueda, para caracterizar la estructura granular de las cintas por ambas caras y en su sección transversal, así como la morfología de los granos y si se tiene o no crecimiento preferencial, lo que daría lugar a cierta textura cristalográfica.

2.4 Mediciones de magnetización

La técnica de magnetometría vibracional, en inglés “vibrating-sample magnetometry” (VSM), permite medir el momento magnético m de un sólido en función del campo magnético aplicado, $\mu_0 H$, la temperatura T , el ángulo, y el tiempo [10]. Según ilustra la [figura 2.4](#), esta técnica está basada en la medición del voltaje inducido en un sistema de bobinas de detección debido a la variación de flujo que produce una muestra que oscila sinusoidalmente (que es proporcional a su momento magnético). Un magnetómetro vibracional estándar tiene una sensibilidad de hasta 10^{-6} emu. En nuestro trabajo, esta técnica ha sido usada para medir las isothermas de magnetización en función del campo magnético, $M(\mu_0 H)$ hasta un campo magnético máximo de 5 Tesla, y las curvas de magnetización en función de la temperatura manteniendo el campo constante, $M(T)$ (o curvas termomagnéticas).

Para la caracterización magnética de las muestras estudiadas se utilizó la opción de magnetometría vibracional de una plataforma de medición de campo magnético y temperatura, en inglés “Physical Property Measurement System” (PPMS) de la firma Quantum Design. La misma consta de una bobina superconductora que produce un campo máximo de 9 T, y permite variar la temperatura entre 1.9 K y 400 K.

Las medidas se realizaron en trozos de cinta de unos 4 mm de longitud recubierto por dos cintas de Kapton para mantenerla fija. El campo magnético fue aplicado a lo largo de la cinta para minimizar el efecto del campo desmagnetizante (H_d).

Según se explica en el epígrafe 1.3, se midieron también las isothermas de magnetización para una muestra de cinta pulverizada con geometría cilíndrica; para las mismas se hizo también la corrección debido al campo desmagnetizante [10].

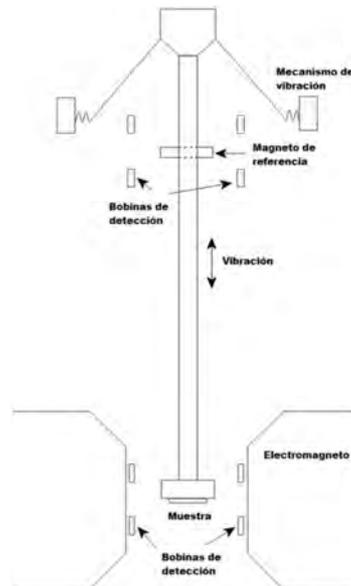


Figura 2.4. Esquema del magnetómetro de muestra vibrante [10].

Para determinar la temperatura de Curie, T_C , del compuesto intermetálico $DyNi_2$ se midieron las curvas termomagnéticas en régimen de enfriamiento obtenidas para $\mu_0 H = 5$ mT con una velocidad enfriamiento de 0.5 K/min; la data se midió punto a punto.

Bibliografía del capítulo 2.

[1] CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide (Editor), 79th edition, ISBN-10: 0849304792 (1999).

[2] Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses, R.C. Budhani, T.C Goel, K.L Chopra, Mater. Sci. **4**, 549 (1982).

[3] The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications, Enrique J. Lavernia, T. S. Srivatsan, J Mater Sci. **45**, 287 (2010).

- [4] Basic Mechanical Properties and Lattice Defects of Intermetallic Compounds, J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, John Wiley and Sons, LTD. ISBN: 0 471 61175 1 (2000).
- [5] Introduction to X-Ray powder diffractometry, R. Jenkins, R. L. Snyder, Wiley-Interscience, ISBN: 978-0471513391 (1996).
- [6] El Método de Rietveld, Vicente José Esteve Cano, publicaciones de la Universitat Jaume I, ISBN: 84-8021-575-5 (2006).
- [7] Characterization of materials, E. N. Kaufmann (Ed.), Volume 1, John Wiley & Sons ISBN: 978-0-471-26882-6 (2003).
- [8] An introduction to the program FULLPROF. Rodríguez-Carvajal. Laboratoire León Brillouin (CEA-CRS) France (<http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>), (2000).
- [9] Physical principles of electron microscopy - An Introduction to TEM, SEM, and AFM, R. F. Egerton, Springer, ISBN: 978-0-387-25800-3, (2005).
- [10] B. D. Cullity, C. D. Graham, Introduction to magnetic materials, IEEE Press-Wiley ISBN: 978-0-471-47741-9 (2009).

CAPITULO 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.

3.1 Análisis estructural, microestructural y termomagnético.

Las micrografías típicas de la sección transversal de las cintas de DyNi₂, así como de la cara de no contacto y de contacto con la rueda aparecen en las [figuras 3.1\(a\), \(b\) y \(c\)](#), respectivamente. En la parte inferior de cada figura se muestra una micrografía a una mayor magnificación para revelar mejor las características microestructurales observadas en las muestras.

Como se puede ver de la [figura 3.1\(a\)](#), las cintas tienen un grosor promedio estimado de 20 μm . Es decir, son relativamente finas lo que concuerda con la técnica empleada para su obtención a pesar de que la velocidad de enfriamiento utilizada no fue demasiado elevada ($v= 25 \text{ ms}^{-1}$). Es conocido que el grosor típico medio de las cintas obtenidas por esta técnica varía entre 5 μm y 60 μm y se reduce con el aumento de la velocidad de enfriamiento v [1]. Las cintas producidas son microcristalinas, según puede verse de las micrografías que aparecen en la [figura 3.1](#), y están formadas por granos que presentan forma columnar, indicando que el crecimiento de los cristales se ve favorecido según cierta dirección cristalográfica (no obstante, es importante decir que el análisis de la textura cristalográfica no ha sido objeto de estudio de nuestro trabajo). En la región central de las cintas en formación el flujo de calor extraído es más lento, lo que facilita la difusión atómica y el crecimiento de los granos. Nótese que el eje mayor de los granos crece según la dirección perpendicular al plano de las cintas. Otro rasgo microestructural interesante es que la superficie de los granos columnares en la cara de no contacto con la rueda está fraccionada [lo que se aprecia en la micrografía de mayor aumento de la [figura 3.1\(a\)](#)]; esto es, si no se observa la sección transversal, y sólo se observa la microestructura de las cintas por la cara superior, parece que las columnas tienen una sección transversal de menor área o que los granos en las cintas son más pequeños. Esta 'granularidad' en la

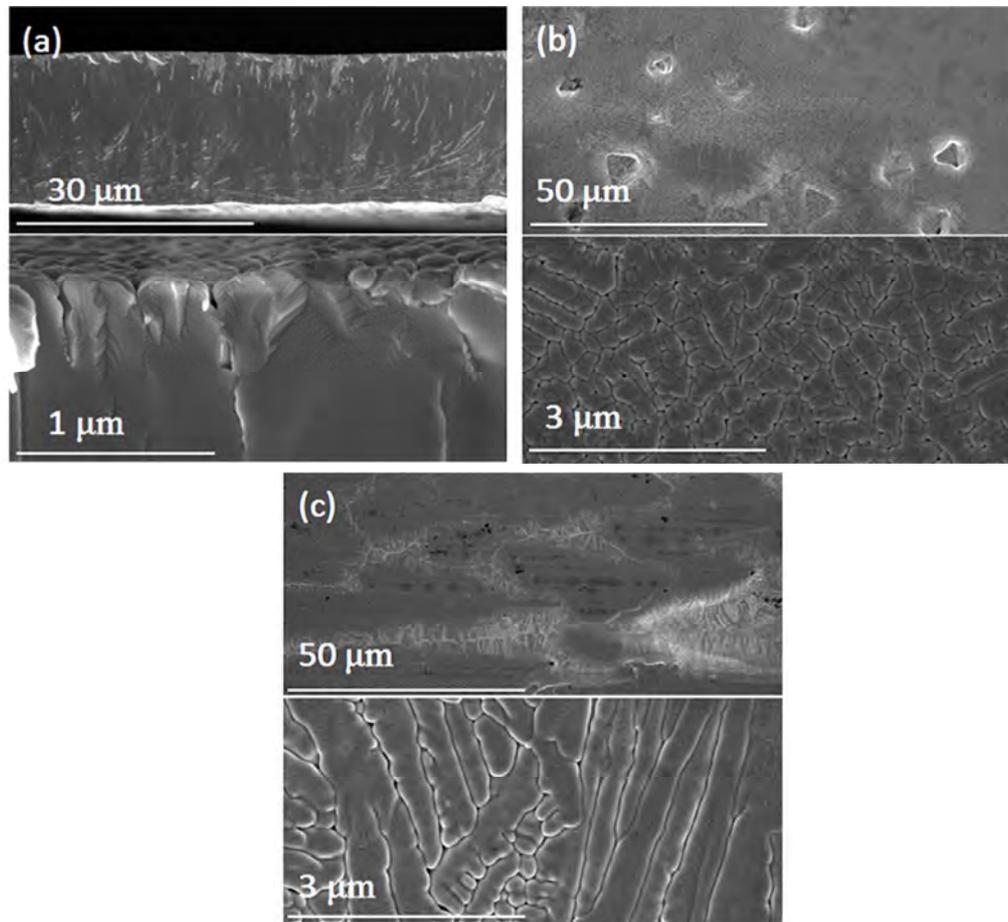


Figura 3.1. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones en las que se muestran las principales características microestructurales que presentan las cintas recién fundidas de la aleación DyNi₂: (a) sección transversal. La foto inferior muestra una vista semi-rasante de la superficie de no contacto con la rueda; (b) superficie de no contacto con la rueda a diferentes magnificaciones, y; (c) la superficie que contacta con la rueda a diferentes magnificaciones.

superficie de los granos columnares de las cintas puede estar relacionada con que la extracción de calor en la superficie es más rápida que en el volumen de las cintas lo que lleva a la formación de canales o grietas de cierta profundidad durante la solidificación. Además de este fraccionamiento de la superficie de los granos columnares, se observa en algunas zonas formaciones triangulares que sobresalen [ver foto inferior de la [figura 3.1\(b\)](#)].

En la cara de contacto [figuras 3.1(c)] con la rueda (en la que se consigue la velocidad de enfriamiento más alta) se observan dos zonas: (a) cavidades alargadas según la dirección de rotación de la rueda, que se originan por el arrastre del gas durante la formación de la cinta, y; (b) zona lisas, que es donde el líquido entra en contacto directo con la rueda solidificándose muy rápidamente. En las primeras crecen granos de sección transversal mayor ya que la velocidad de enfriamiento es más lenta [según se puede observar en la micrografía inferior de la figura 3.1(c)]. Por último, no se observó la presencia de fases minoritarias en forma de precipitados.

La figura 3.2 muestra un espectro típico de EDS para las cintas recién fabricadas. Para determinar la composición química elemental promedio se hicieron tres análisis en distintos puntos de la sección transversal, tres en la cara que contacta a la rueda, y tres en la cara que no contacta con la rueda, para cuatro trozos distintos de cinta.

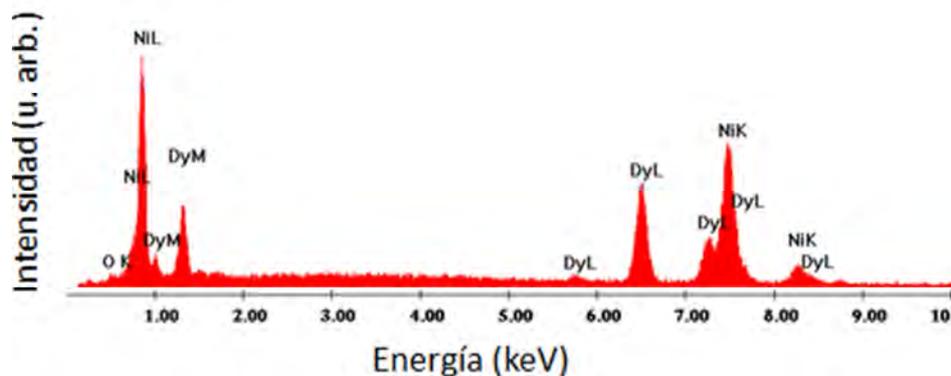


Figura 3.2. Espectro típico EDS obtenido para las cintas recién fundidas de la aleación DyNi₂.

En el espectro EDS aparecen las líneas de emisión características del Ni, el Dy, y el oxígeno. Nótese que la línea correspondiente a este último es de muy baja intensidad lo que indica que este elemento se encuentra en baja concentración. En la obtención de cintas por esta técnica es frecuente que si el hermetismo de la cámara no es bueno aparezca cierta cantidad de oxígeno en las dos superficies de las cintas (la mayor concentración suele aparecer en la superficie de no contacto con la rueda ya que es la que está más expuesta a la atmósfera de la cámara). Esta oxidación está relacionada con el retardo de varios minutos que hay entre

que se establece la atmósfera de gas argón en la cámara, se echa a rotar la rueda hasta que su velocidad se estabiliza, se efectúa la fusión por inducción, y se produce el lanzamiento del chorro de metal fundido para producir las cintas. El contenido de oxígeno promedio fue de 5.8 % At. en la sección transversal, 9.1 % At. en la cara que contacta la rueda, y 11.0 % At. en la cara que no contacta con la rueda, lo que resulta bajo (la desviación estándar DS^1 fue de $\pm 0.3-0.4$ % At.). El análisis semi-cuantitativo indicó que los elementos principales de la aleación, Dy y Ni, se encuentran en una proporción promedio de 33.7 % At., y 66.3 % At., respectivamente (la desviación estándar DS para el Dy fue de $\pm 0.3-0.6$ % At. y para el Ni $\pm 0.5-0.7$ % At.). Por lo tanto, podemos decir que las cintas contienen los elementos que forman el compuesto intermetálico $DyNi_2$ en la

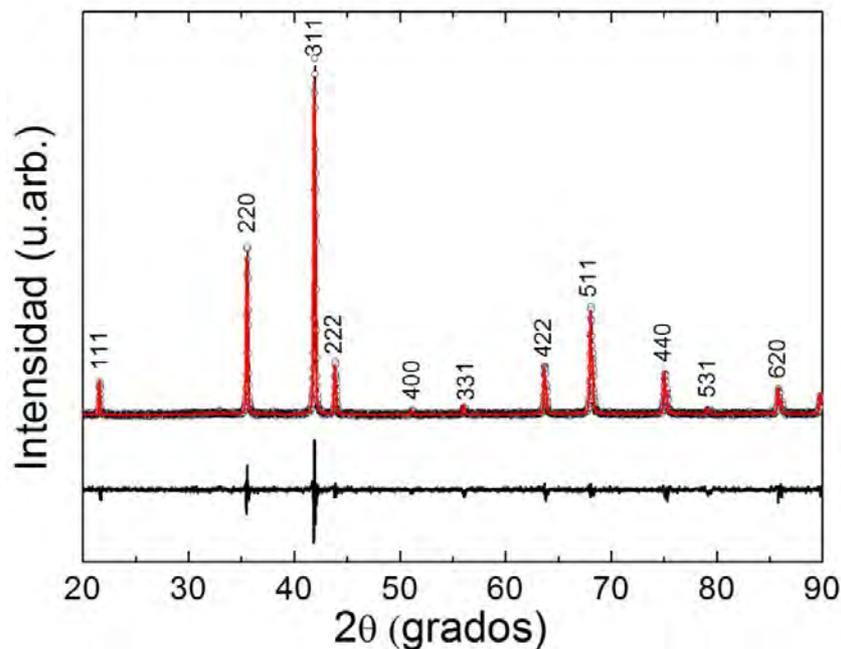


Figura 3.3. Refinamiento Rietveld del patrón de difracción de rayos X para una muestra finamente pulverizada de las cintas recién fundidas de $DyNi_2$. Puntos negros: datos experimentales; línea roja: patrón calculado. La línea inferior representa la diferencia entre el patrón obtenido experimentalmente y el calculado.

¹ DS mide el grado de dispersión de los datos con respecto al valor promedio; es decir, es la variación esperada con respecto a la media aritmética de los valores de una magnitud.

proporción 1:2. La [figura 3.3](#) muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido experimentalmente (círculos negros abiertos) a temperatura ambiente para las cintas finamente pulverizadas, y el patrón calculado empleando el método de Rietveld (línea roja continua); la diferencia entre ambos aparece en la parte inferior.

Este análisis se hizo con el objetivo de identificar las fases presentes y cuantificarlas, así como determinar la estructura de la fase principal que se forma en las cintas y su parámetro de celda. Como se apuntó con anterioridad (epígrafe 2.2), las líneas del patrón de difracción fueron inicialmente identificadas con ayuda de la base de datos ICDD. De las tarjetas incluidas en la base de datos, la que permite indizar todos los picos del difractograma experimental, ya indicados en la figura, es la número 04-003-3271, con lo que las cintas de DyNi₂ cristalizan en el sistema cúbico con grupo espacial Fd $\bar{3}$ m (número 227); esto concuerda con lo reportado por Deodhar y colaboradores para el compuesto intermetálico masivo DyNi₂ [2]. Al poder indexar todas las reflexiones de Bragg, podemos decir que el material es monofásico lo que concuerda con la información obtenida en las fotografías SEM y con las curvas de análisis termomagnético que se presentan más adelante; este último indica la existencia de una fase magnética. Para hacer el refinamiento Rietveld del patrón de difracción se utilizó el programa FullProf (Version 5.30 - Mar2012-ILL JRC). El valor del parámetro de celda a obtenido es de 7.162 Å ($a=b=c$), y el error en su determinación fue ± 0.001 Å. Los factores de ajuste obtenidos fueron buenos: $R_p = 10.5$ % y $R_{wp} = 13.7$ %. El parámetro de celda determinado coincide con el reportado por A.S. Markosyan [3]; no obstante, otros autores han reportado valores ligeramente inferiores para muestras masivas policristalinas, esto es $a = 7.155$ Å [4] y $a = 7.148$ Å [5].

La [figura 3.4](#) muestra las curvas de magnetización en función de la temperatura medidas para un campo magnético constante de 5 mT durante el enfriamiento (señalada como FC), así como a 5 T durante el calentamiento y enfriamiento. Como es de esperar, para altos valores de campo las curvas de enfriamiento y calentamiento se superponen ya que el material está magnéticamente saturado. La temperatura de Curie T_C , o de transición del estado ferromagnético al

paramagnético, se estimó a partir del punto de inflexión de la curva $M(T)$ en régimen FC a 5 mT, esto es, a partir del mínimo de la curva dM/dT en función de la temperatura (que aparece en el gráfico insertado en la [figura 3.4](#)). La temperatura de transición magnética obtenida fue de 21.5 K, lo que se corresponde con lo reportado por Von Ranke y colaboradores para muestras en bulto de DyNi_2 [6], pero inferior a las temperaturas de 32 K y 23 K reportadas por otros autores ([7] y [8], respectivamente). Nótese que a bajo campo se alcanza un alto valor de magnetización, esto nos indica que nuestro material tiene una elevada susceptibilidad magnética inicial (lo que se ve muy bien en las isotermas de magnetización que se grafican en la [figura 3.5](#) para el rango de temperatura correspondiente a la región ferromagnética). La elevada magnetización de saturación que se alcanza ($157 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$) que se origina por el elevado momento magnético de los iones Dy^{+3} , debe dar lugar a un elevado efecto magnetocalórico en este material.

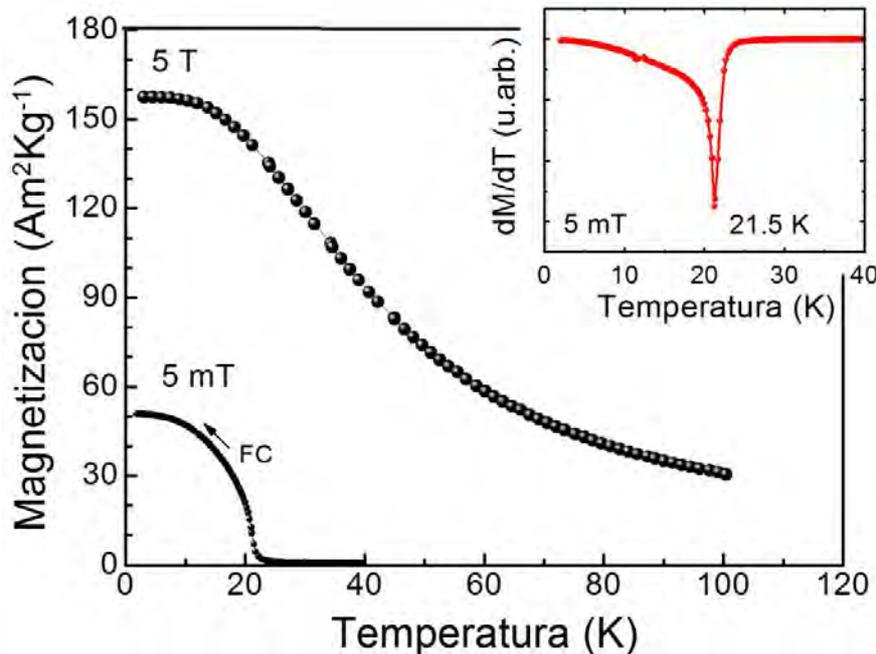


Figura 3.4. Curvas de magnetización en función de la temperatura medidas a 5 mT en régimen de enfriamiento (indicado como FC) y a 5 T en régimen de calentamiento/enfriamiento para cintas recién fundidas del compuesto intermetálico DyNi_2 . Figura insertada: curva dM/dT vs T a 5 mT.

3.2 Propiedades magnetocalóricas.

La [figura 3.5](#) muestra las isotermas de magnetización en un rango de temperatura que va desde 6.5 K a 54 K. El incremento de temperatura entre una isoterma y la subsiguiente fue de 1.5 K entre 6.5 K y 38 K, y de 2 K entre 38 K y 54 K. La forma de las curvas $M(\mu_0\Delta H)$ por debajo de la temperatura de Curie (T_C), que como se sabe es de 21.5 K, es la típica de un material ferromagnético; por encima de dicha temperatura, las isotermas tienden paulatinamente a la linealidad con el aumento de la temperatura como es característico de la transición al estado paramagnético. Debe notarse que en la región en que el material se encuentra en estado ferromagnético la saturación se alcanza a valores relativamente bajos de campo magnético (para $\mu_0 H \approx 2$ T este se encuentra próximo a la saturación a $T = 6.5$ K).

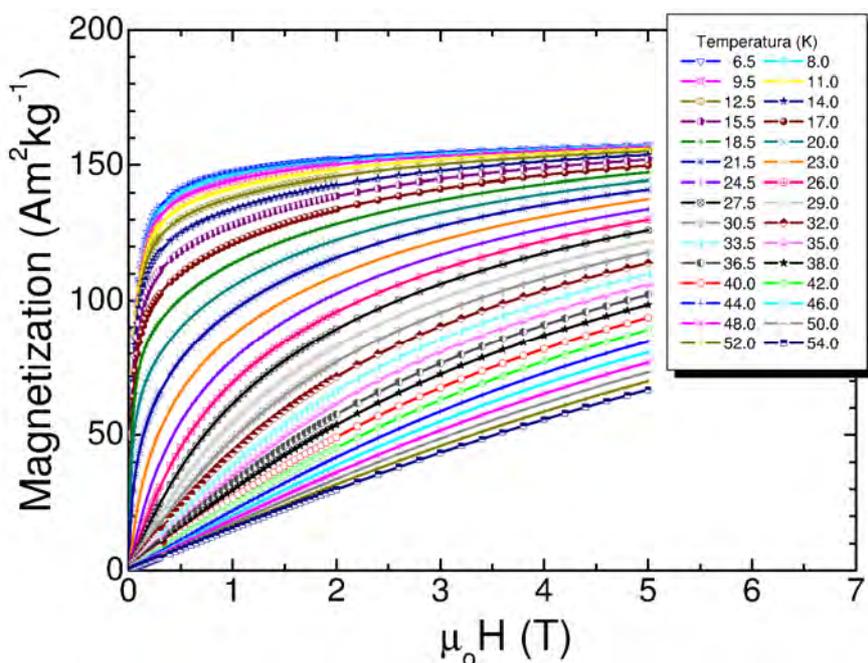


Figura 3.5. Isotermas de magnetización medidas entre 6.5 K y 54 K hasta un valor de campo magnético máximo de $\mu_0 H_{max} = 5$ T para las cintas recién fundidas del compuesto intermetálico DyNi_2 . El campo magnético fue aplicado según la dirección longitudinal de la cinta.

La [figura 3.6\(a\)](#) muestra las curvas de Arrott (conocidas también como “Arrott plots” o gráficos de Arrott) que se obtuvieron de las isotermas de magnetización

entre 12.5 K y 54 K. Este tipo de gráfica es comúnmente empleada para evaluar de manera cualitativa el carácter de la transición magnética: las curvas M^2 vs. H/M de los materiales ferromagnéticos que transitan del estado ferromagnético al paramagnético (transición magnética de segundo orden) muestran una concavidad

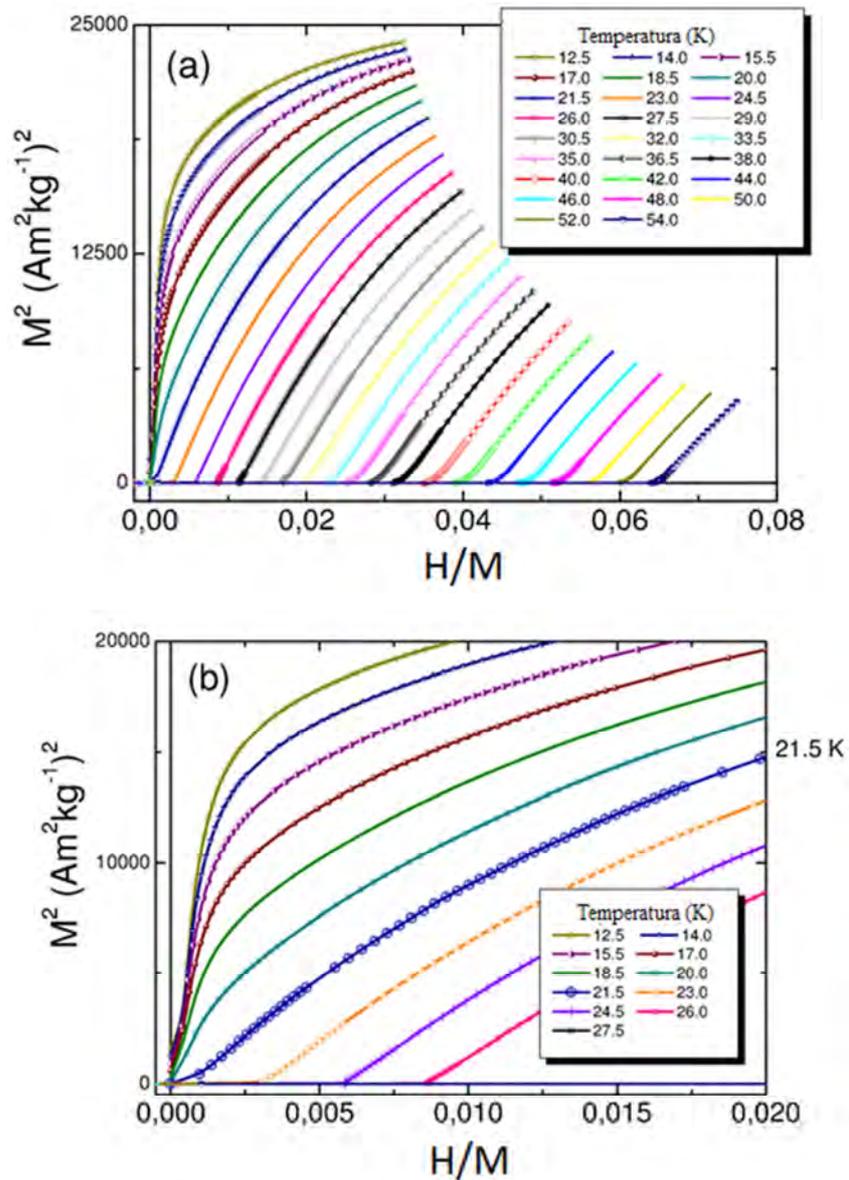


Figura 3.6. Gráficos de Arrot en el intervalo $12.5 \leq T \leq 54$ K (a), y región de bajo campo alrededor de la temperatura de transición ($12.5 \leq T \leq 27$ K) (b), obtenidos a partir de las isotermas que se grafican en la figura 3.5 para las cintas recién fundidas del compuesto intermetálico DyNi_2 ($\mu_0 H_{\text{max}} = 5$ T). La curva correspondiente a T_C aparece indicada (21.5 K).

negativa en la región ferromagnética [9] y positiva por encima de T_C , mientras que los que exhiben una transición magnética provocada por una transición de primer orden mostrarán curvas en forma de S, es decir mostrarán un cambio de signo en la pendiente (si se mide hasta un campo suficientemente elevado) [10]. Nótese que en nuestro caso, la tendencia de las curvas M^2 vs H/M tienen los rasgos principales de una transición de segundo orden (como es de esperar). En la [figura 3.6\(b\)](#) se reporta la región de bajo campo alrededor de la temperatura de transición, esto es, en el intervalo $12.5 \leq T \leq 27$ K, con el objetivo de mostrar cómo justo en torno a $T_C = 21.5$ K se produce el cambio de signo en la concavidad de las curvas.

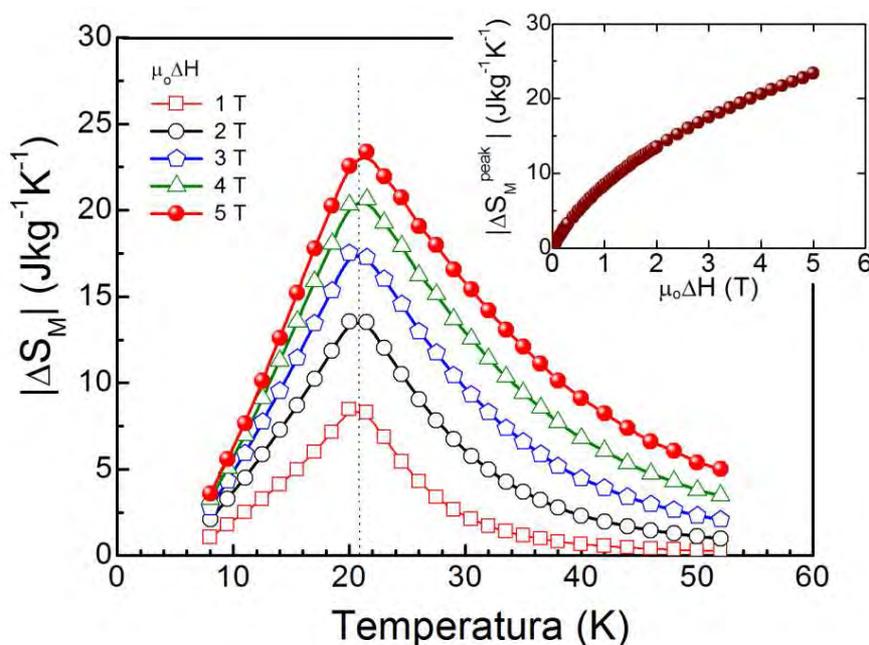


Figura 3.7. Variación de entropía magnética $|\Delta S_M(T)|$ con la temperatura para una variación de campo entre 1 y 5 T para cintas recién fundidas del compuesto intermetálico DyNi_2 . La línea vertical punteada indica la T_C . Figura insertada: dependencia del valor pico de la variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{\text{peak}}|$ con la variación del campo magnético.

La [figura 3.7](#) muestra la variación de entropía magnética en función de la temperatura en valor absoluto $|\Delta S_M(T)|$ para variaciones de campo magnético entre 1 y 5 T.

Los valores de $|\Delta S_M|$ han sido calculados a partir de las isothermas de magnetización que se grafican en la [figura 3.5](#) mediante la relación de Maxwell

$$\Delta S_M(T, \mu_0 H) = \mu_0 \int_0^{\mu_0 H_{\max}} \left(\frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_{\mu_0 H} dH .$$

Con este fin se utilizó un programa de cálculo desarrollado por el Dr. Pablo Álvarez Alonso. Para una variación de campo magnético de 2 T y 5 T, el valor máximo, o valor pico, de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{peak}|$ obtenido fue de $13.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $23.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente, y se encuentra localizado a 21.5 K, es decir, a la T_C del material. Tales valores son mayores ($\sim 25\%$ y 10% para a $\mu_0 \Delta H_{\max} = 2 \text{ T}$ y 5 T , respectivamente) que los reportados para la aleación en bulto DyNi_2 (10.7 y $21.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) [6, 11]. En la [tabla 3.1](#) se recogen los valores de las propiedades magnetocalóricas de ambas muestras. Como se explicó en el epígrafe 3.3, en la referencia 6 los datos de las curvas $\Delta S_M(T)$ y $\Delta T_{ad}(T)$ son referidas a un trabajo que nunca fue publicado (que aparece como referencia 17: Tiezhong Ma, K. A. Gschneidner, Jr., and V. K. Pecharsky, unpublished). Esto fue confirmado recientemente mediante comunicación privada por el Prof. V. K. Pecharsky [12], quien, además, tuvo la cortesía de proporcionarnos los datos experimentales con los que se comparan las cintas y que se plotean en la [figura 3.8](#).

Tabla 3.1. Valor pico de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{peak}|$, $RC-1$, $RC-2$, δT_{FWHM} , T_{hot} , T_{cold} , T_C , para las cintas de DyNi_2 estudiadas en el presente trabajo y las aleaciones policristalinas en bulto de DyNi_2 obtenidas por V. K. Pecharsky y colaboradores [6,11]. Estos valores aparecen para $\mu_0 \Delta H_{\max} = 2 \text{ T}$ y 5 T .

Material	T_C (K)	$ \Delta S_M^{peak} $ ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)		$RC-1$ (J kg^{-1})		$RC-2$ (J kg^{-1})		δT_{FWHM} (K)		T_{hot} (K)		T_{cold} (K)	
		2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T
DyNi₂ (cintas)	21.5	13.5	23.5	209	519	160	390	16	23	29	36	13	13
DyNi₂ (bulto)	21	10.7	21.1	140	443	---	---	13	21	28	35	15	14

Regresando a las características de la curva $\Delta S_M(T)$ para las cintas, debe notarse que la misma es asimétrica ya que por debajo de T_C el material se encuentra en estado ferromagnético, y por encima de T_C en estado paramagnético, y como hemos visto, la dependencia de la magnetización con el campo magnético difiere en ambas zonas. La figura insertada muestra la variación de $|\Delta S_M^{peak}|$ con $\mu_0\Delta H$.

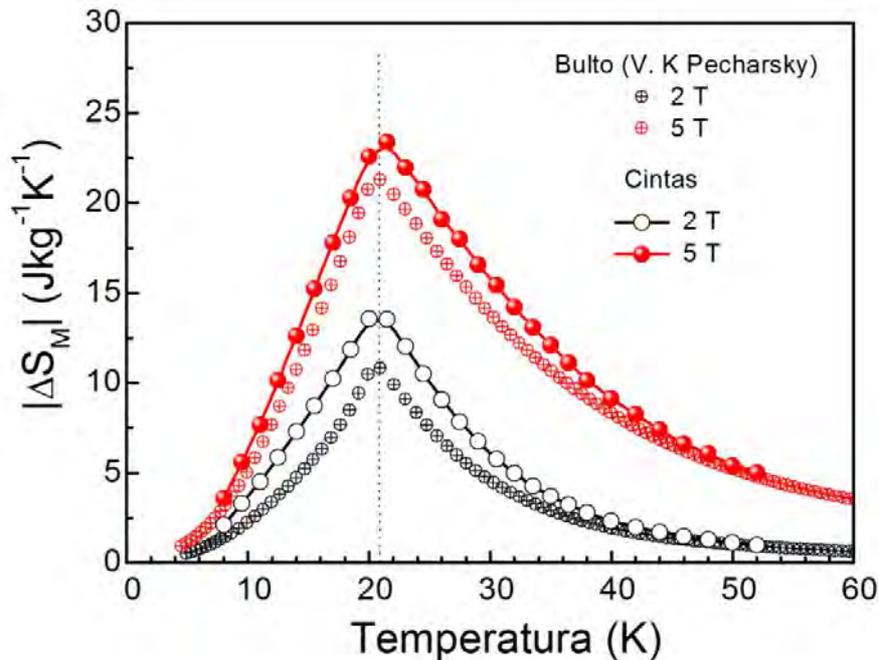


Figura 3.8. Comparación de la curva de variación de entropía magnética en función de la temperatura $|\Delta S_M(T)|$ para una variación de campo magnético de 2 y 5 T para las cintas recién fundidas y muestras en bulto del compuesto intermetálico DyNi_2 . Los datos sobre ésta última fueron obtenidos por cortesía del Profesor V. K. Pecharsky [12]. La línea vertical punteada indica la T_C .

Para explicar por qué las cintas muestran un efecto magnetocalórico superior que la muestra policristalina en bulto con la que hemos comparado debe considerarse lo siguiente. Como se explicó en el epígrafe 1.3, el compuesto intermetálico DyNi_2 muestra una fuerte anisotropía de la magnetización [8]. Sus direcciones de fácil y difícil magnetización son [100] y [111], respectivamente, lo que da lugar a que su respuesta magnetocalórica sea anisotrópica.

En la [figura 3.9](#) se comparan las curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura (en valor absoluto) para una variación de campo $\mu_0\Delta H$

de 2 T para las cintas, la muestra policristalina en bulto de referencia y las mismas cintas pulverizadas. En este último caso, la curva de variación entropía magnética se calculó a partir de un conjunto de isothermas de magnetización; las mismas fueron medidas en las mismas condiciones experimentales que para las cintas. A estas isothermas se les hizo la corrección debido al campo desmagnetizante². Teniendo en cuenta que este material presenta un incremento del efecto magnetocalórico según la dirección [100] (y un fuerte decremento según las otras dos direcciones notables), el aumento de $|\Delta S_M^{peak}|$ en las cintas con respecto a la muestra policristalina en bulto indica que existe cierta orientación preferencial de ejes de fácil magnetización [100] de los cristalitas según la dirección de fabricación de la misma (es decir, según la dirección longitudinal de las cintas que es tangencial a la rueda de cobre). Un análisis riguroso de este aspecto requeriría medir la textura cristalográfica que presentan las cintas, pero, por un lado, esto rebasa los límites de la presente tesis y por otro no contamos con el equipamiento ni el conocimiento para hacerlo. Sin embargo, hay varios argumentos de carácter magnético y morfológico que refuerzan la conclusión anterior: (a) la figura insertada en la [figura 3.9](#) compara las isothermas de magnetización a 14 K (normalizadas a su valor de magnetización a 4 T), como se puede ver, para las cintas la curva $M(\mu_0 H)$ presenta una elevada susceptibilidad magnética inicial saturando a más bajo campo. Además, nótese que la diferencia principal entre ambas curvas se observa en la región de campo magnético que corresponde con la rotación de la magnetización. Esto, como único puede ser explicado es considerando que para las cintas hay cierta fracción, que es difícil estimar, de cristales con sus ejes de fácil magnetización orientados según la misma dirección en que se aplica el campo magnético (esto es, según la dirección de la cinta). Por su parte, la pulverización destruye la orientación preferencial antes referida, por lo tanto, las isothermas para la muestra en polvo saturan a un campo mayor ya que en este caso los ejes de fácil magnetización tienden a distribuirse isotrópicamente; (b)

² El polvo medido quedó compactado en el portamuestras de medición del magnetómetro en forma cilíndrica. En este caso el factor de desmagnetización N_d , según el eje del cilindro, o dirección z, viene dado por: $N_d = 1 / [2(2n/(\pi)^{1/2}) + 1]$. En nuestro caso N_d tomó un valor de 0.6. Para más información sobre el valor de N_d para muestras en forma cilíndrica consúltese la referencia [13](#).

las micrografías SEM [figura 3.1 (a)] revelaron que las cintas están formadas por granos con morfología columnar lo que indica que el gradiente de temperatura durante la solidificación tiende a favorecer el crecimiento direccional de los cristales. Esto es congruente con la existencia de textura parcial que indican las mediciones magnéticas.

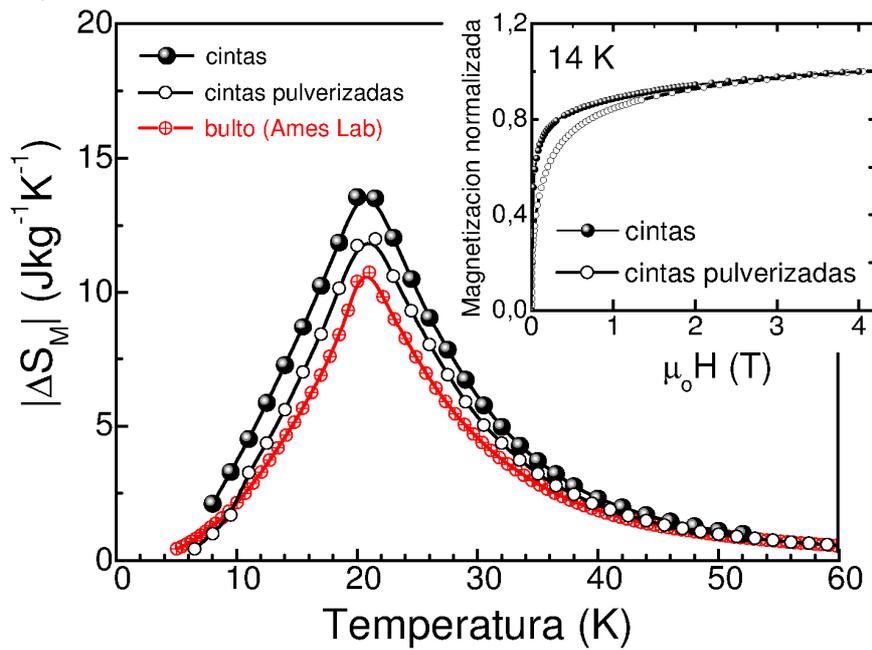


Figura 3.9. Comparación de las curvas de variación de entropía magnética en función de la temperatura $|\Delta S_M(T)|$ para una variación de campo magnético $\mu_0\Delta H$ de 2 T para cintas, cintas pulverizadas y la muestra policristalina en bulto del compuesto intermetálico DyNi_2 . Los datos sobre éste último fueron obtenidos por cortesía del Profesor V. K. Pecharsky [12]. Figura insertada: comparación de las curvas de magnetización normalizadas en función del campo magnético a 14 K para las cintas y cintas pulverizadas.

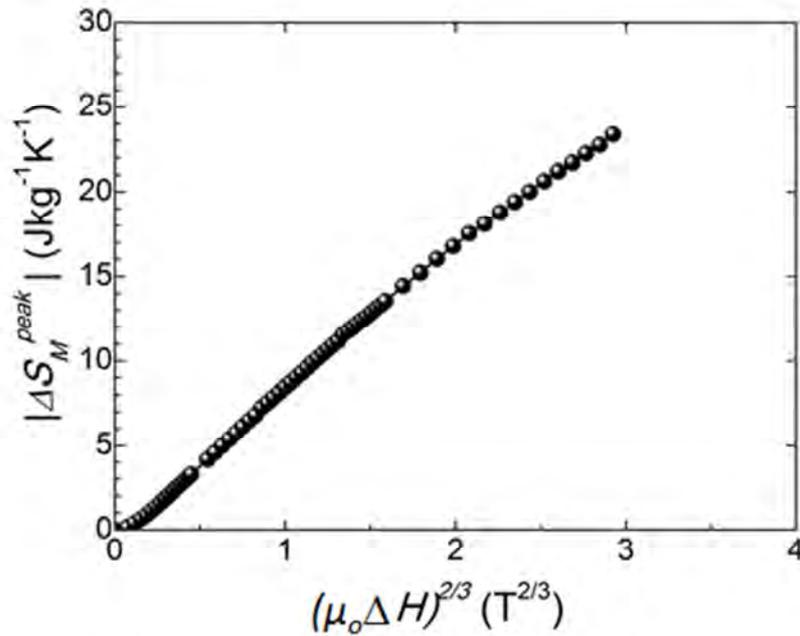


Figura 3.10. Dependencia del valor pico de variación de entropía magnética ($|\Delta S_M^{peak}|$) con el campo magnético $(\mu_o\Delta H)^{2/3}$ para las cintas recién fundidas del compuesto intermetálico DyNi₂.

La [figura 3.10](#) muestra cómo varía $|\Delta S_M^{peak}|$ con $(\mu_o\Delta H)^{2/3}$. La dependencia no se ajusta a una línea recta, lo que sí ocurre con los materiales con efecto magnetocalórico originado en transiciones de segundo orden cuyo ferromagnetismo puede ser descrito con una teoría de campo medio [14].

La [tabla 3.2](#) contiene los valores pico de variación de entropía magnética ($|\Delta S_M^{peak}|$), de capacidad de refrigeración ($RC-1$, $RC-2$, y $RC-3$), el semi-ancho de la curva $\Delta S_M(T)$ (δT_{FWHM}), y el intervalo de operación en temperatura δT^{RC-3} relacionado $RC-3$ (definido como $\delta T^{RC-3} = T_{hot}^{RC-3} - T_{cold}^{RC-3}$) para las cintas estudiadas del compuesto intermetálico DyNi₂. Todos ellos aparecen reportados para variaciones de campo magnético entre 1 T y 5 T. La [figura 3.11](#) muestra cómo depende la capacidad de refrigeración $RC-1$, $RC-2$, y $RC-3$ con $\mu_o\Delta H$. La definición y el método que se emplea para calcular estas magnitudes fue descrito en el epígrafe 1.1.3 [15-17].

Tabla 3.2. Valor pico de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{peak}|$, de la capacidad de refrigeración $RC-1$, $RC-2$ y $RC-3$, el semi-ancho de la curva δT_{FWHM} , y valores del intervalo de operación en temperatura δT^{RC-3} , T_{hot}^{RC-3} y T_{cold}^{RC-3} determinados para $RC-3$, para las cintas del compuesto intermetálico $DyNi_2$.

	DyNi₂ (cintas)				
	$\mu_0\Delta H$ (T)				
	1 T	2 T	3 T	4 T	5 T
ΔS_M^{peak} (Jkg⁻¹K⁻¹)	8.5	13.5	17.5	20.6	23.4
$RC-1$ (Jkg⁻¹)	100	209	315	417	519
$RC-2$ (Jkg⁻¹)	77	160	239	316	390
δT_{FWHM} (K)	12	16	18	21	23
T_{hot} (K)	26	29	31	34	36
T_{cold} (K)	14	13	13	13	13
$RC-3$ (Jkg⁻¹)	51	105	158	210	260
δT^{RC-3} (K)	13	17	19	22	23
T_{hot}^{RC-3} (K)	27	30	32	35	36
T_{cold}^{RC-3} (K)	14	13	13	13	13

Como se comentó en el epígrafe 1.3 (*Base teórica*) en la literatura revisada no se encontró que se haya reportado explícitamente la capacidad de refrigeración para muestras en bulto del compuesto intermetálico $DyNi_2$. No obstante, los valores de $RC-1$ y de $RC-2$ pudieron ser calculados a partir de la curva experimental $\Delta S_M(T)$ proporcionada por el Profesor V. K. Pecharsky [12] (que es la misma que aparece reportada en las referencias 6 y 11) y los resultados se recogen en la [tabla 3.1](#). Las cintas mostraron valores de $RC-1$ para $\mu_0\Delta H= 2$ T y 5 T de 209 y 519 Jkg⁻¹, respectivamente, lo que resulta superior en un 49 y 19 % con respecto a lo que se obtiene para la aleación en bulto $DyNi_2$ (140 y 434 Jkg⁻¹, respectivamente).

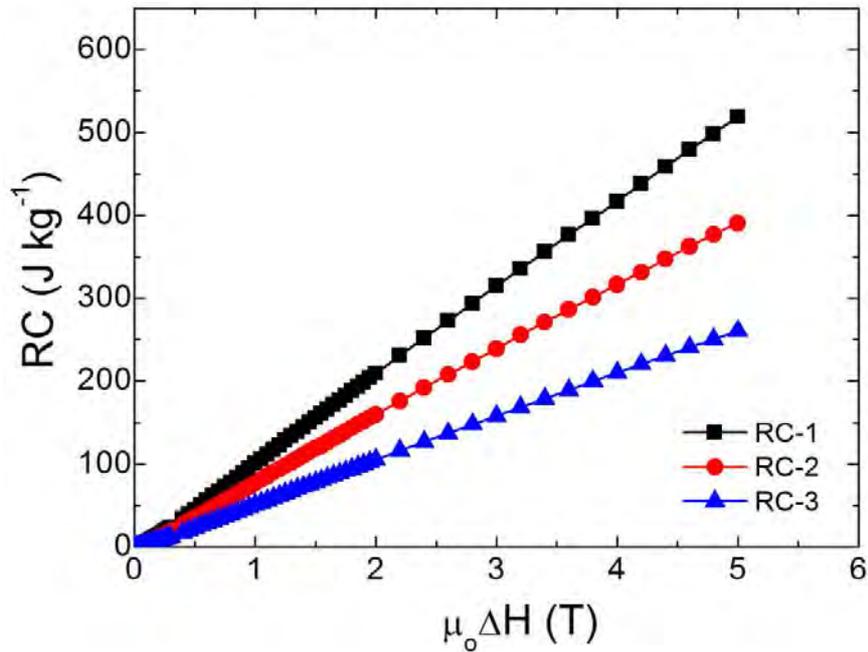


Figura 3.11. Capacidad de refrigeración $RC-1$, $RC-2$, $RC-3$ en función de la variación del campo magnético para las cintas recién fundidas del compuesto intermetálico DyNi_2 .

La [figura 3.12\(a\)](#) muestra la dependencia de las temperaturas T_{hot} y T_{cold} , que las define el semi-ancho δT_{FWHM} de la curva $\Delta S_M(T)$ y que está relacionado con $RC-1$ y $RC-2$. Nótese que a medida que aumenta el valor de $\mu_0 \Delta H_{max}$ se incrementa δT_{FWHM} , lo que indica que el ancho de la curva $\Delta S_M(T)$ va aumentando paulatinamente. Como sabemos, el intervalo de temperatura de mayor interés desde el punto de vista práctico es para $\mu_0 \Delta H_{max} = 2$ T que va desde 13 a 29 K ($\delta T_{FWHM} = 16$ K). En la [figura 3.12\(b\)](#) se puede ver la tendencia de las temperaturas T_{hot}^{RC-3} y T_{cold}^{RC-3} relacionadas con $RC-3$ que en este caso son muy similares a las del semi-ancho de la curva $\Delta S_M(T)$. Teniendo en cuenta que el material es ferromagnético para $T < 21.5$ K y que por lo tanto, el rango de existencia en temperatura del ferromagnetismo en este material es estrecho, se midieron las isothermas de magnetización en aumento y decremento de campo con el objetivo de evaluar su reversibilidad del efecto magnetocalórico. Como se conoce [10], la existencia de histéresis magnética disminuye la capacidad de refrigeración del

material. Las pérdidas por histéresis vienen dadas por la el área encerrada entre la isoterma de magnetización medida en aumento y en decremento de campo.

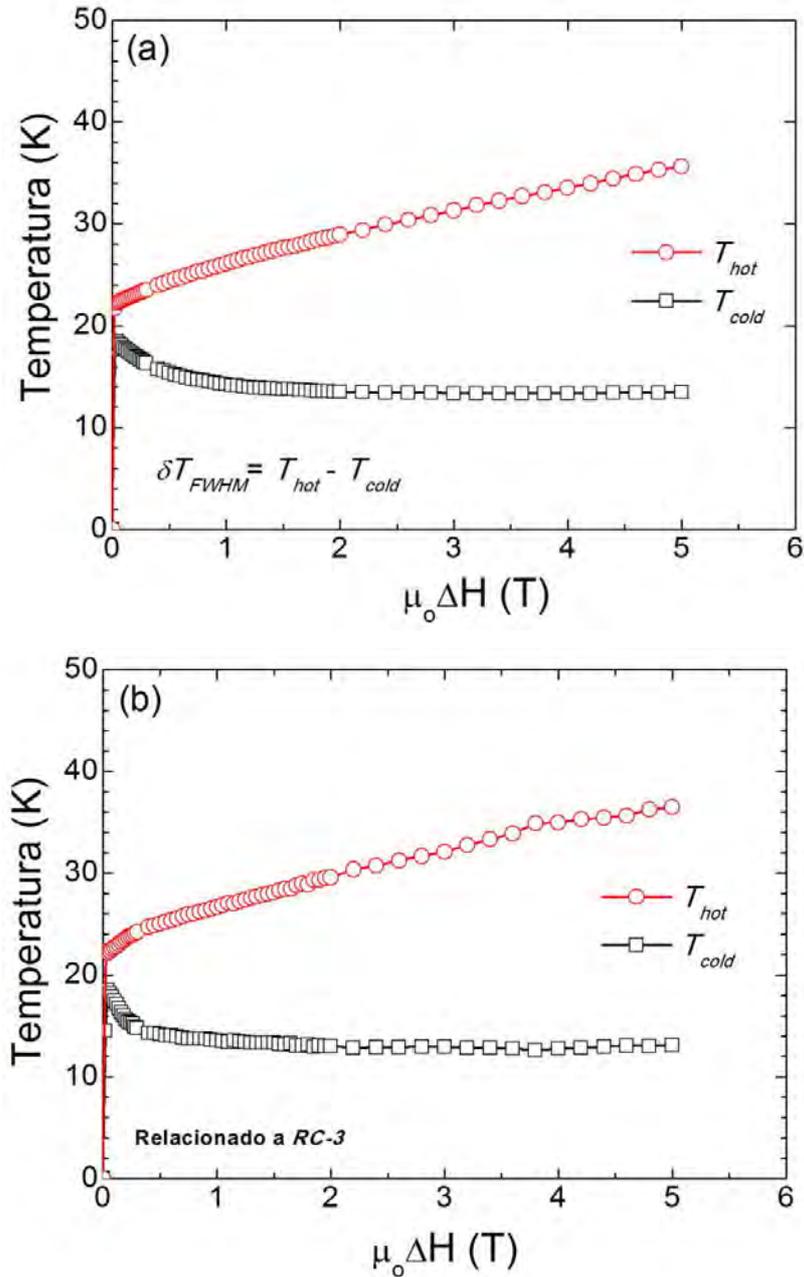


Figura 3.12. (a) Variación de las temperaturas T_{hot} y T_{cold} que definen el δT_{FWHM} de la curva $\Delta S_M(T)$ con la variación de campo magnético (relacionadas con RC-1 y RC-2). (b) Variación de las temperaturas T_{hot}^{RC-3} y T_{cold}^{RC-3} que determinan RC-3 con la variación de campo magnético.

En la [figura 3.13\(a\)](#) se muestran las isothermas de magnetización para $\mu_0 H_{\max} \leq 2$ T en el rango de temperatura que comprende al semi-ancho de la curva $\Delta S_M(T)$ y el intervalo determinado por la *RC-3* [12.5 K ($=T_{\text{cold}}$) $\leq T \leq$ y 29 K ($=T_{\text{hot}}$)], que es el rango de interés desde el punto de vista práctico ($\mu_0 \Delta H \leq 2$ T). Como se puede observar las isothermas son esencialmente reversibles. Para una verificación fina de este aspecto, en la [figura 3.13\(b\)](#) aparece la región de bajo campo ($\mu_0 H \leq 0.5$ T) de la isoterma a 12.5 K (temperatura que corresponde con T_{cold}), ya que, en principio, esta debe ser la que presente una mayor pérdida. Como se observa las pérdidas por histéresis que existen, que están originadas en el carácter ferromagnético del material, son despreciables (su valor para esta temperatura es de 1.5 Jkg⁻¹), lo cual es ventajoso desde el punto de vista de las aplicaciones potenciales de este material.

Con el objetivo de comparar las propiedades magnetocalóricas del DyNi₂ con otros materiales, que han sido reportados recientemente en la literatura y sugeridos como buenos refrigerantes magnéticos en el mismo rango de temperatura, se hizo una revisión bibliográfica sobre los materiales magnetocalóricos que poseen una temperatura de transición magnética cercana a la del DyNi₂. La revisión incluyó materiales con transiciones de segundo y primer orden; en este último caso con transiciones del estado antiferromagnético (AFM) al ferromagnético (FM). Una vez identificados todos los compuesto que tenían su temperatura de transición magnética cercana a 21 K se calculó el valor de *RC-1* para $\mu_0 \Delta H = 2$ T y 5 T. Los resultados aparecen resumidos en la [tabla 3.3](#). Es importante notar que las cintas producidas de DyNi₂ poseen un alto valor en *RC-1* comparado con los demás materiales con temperatura de transición cercana a 21 K, lo que hace que el DyNi₂ sea un material con buenas características para su utilización en la tecnología de refrigeración magnética a baja temperatura. De la tabla vemos que el HoNi₂ tiene un valor de *RC-1* ligeramente superior que el obtenido para las cintas de DyNi₂, sin embargo, el HoNi₂ tiene una temperatura de transición magnética más baja ($T_C = 13$ K) y un δT_{FWHM} menor (9 K y 13 K a 2 y 5 T, respectivamente); esto hace que el DyNi₂ sea superior para fines de refrigeración magnética a bajas temperaturas.

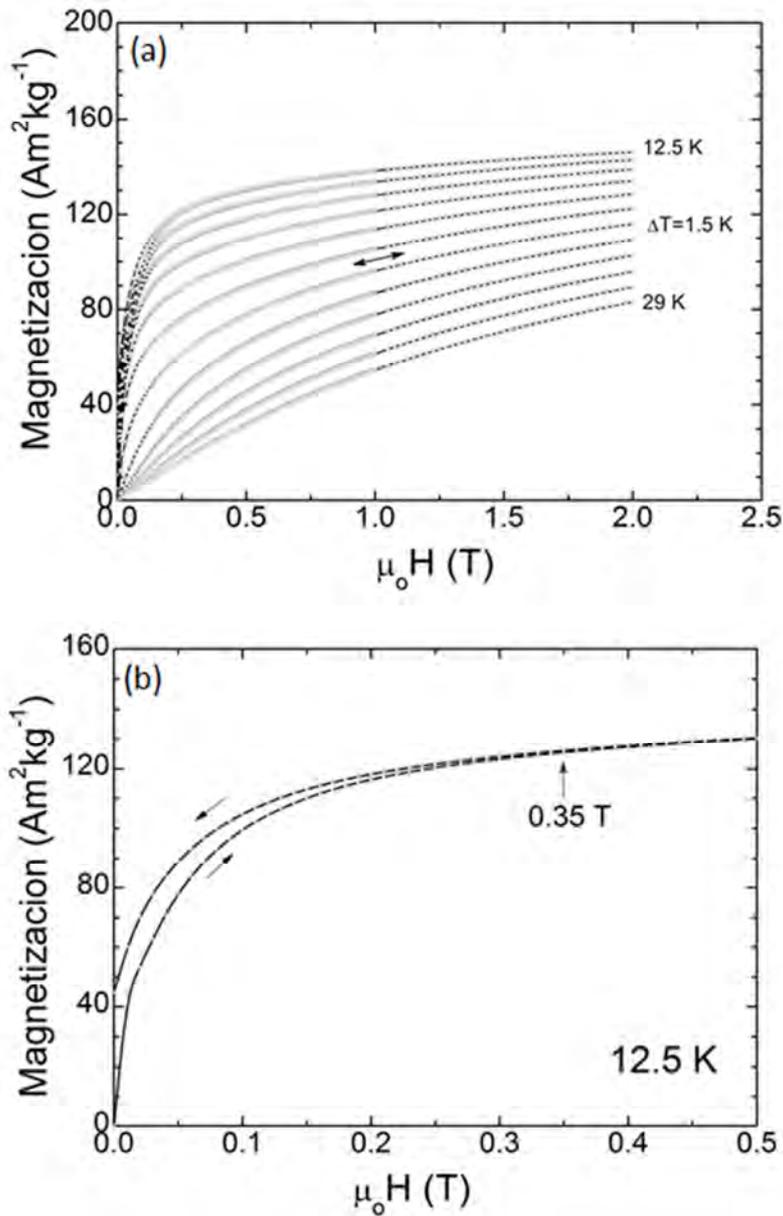


Figura 3.13. (a) Isothermas de magnetización medidas en aumento y decremento de campo hasta $\mu_0 H_{max} = 2 \text{ T}$ en el intervalo de temperatura que se corresponde con el semi-ancho de la curva $\Delta S_M(T)$ (esto es, para $\delta T_{FWHM} = T_{cold} - T_{hot}$). En este material $T_{cold} = 12.5 \text{ K}$ y $T_{hot} = 29 \text{ K}$. (b) Región de bajo campo de la isoterma de magnetización medida en aumento y decremento de campo a 12.5 K (esto es, para $T = T_{cold}$; $\mu_0 H \leq 0.5 \text{ T}$).

Tabla 3.3 Valor pico de variación de entropía magnética $|\Delta S_M^{peak}|$ (valor absoluto), $RC-1$, y δT_{FWHM} , para las cintas de $DyNi_2$ obtenidas en el presente trabajo y su comparación con lo reportado en la literatura para diferentes materiales con temperatura de transición magnética cercana a 21 K.

Material	T_{trans} (K)	$ \Delta S_M^{peak} $ ($Jkg^{-1}K^{-1}$)		$RC-1$ ($J kg^{-1}$)		δT_{FWHM} (K)		Tipo de transición	Referencia
		2T	5T	2T	5T	2T	5T		
DyNi ₂ cintas	21.5	13.5	23.5	209	519	15.5	22.1	FM-PM	Presente trabajo
DyNi ₂ - bulto	21	10.7*	21.1*	140*	434*	13	20	FM-PM	[6, 11]**
TbCoC ₂	28	7.8*	15.3*	109*	67*	14	24	FM-PM	[18]
GdCo ₂ B ₂	25	9.3*	17.1*	83.7*	478*	9	28	AFM-FM	[19]
Er ₃ Ni ₂	16	10.8*	19.5*	173*	487*	16	25	FM-PM	[20]
Er ₃ Co	15	9*	17.1*	135*	442*	15	26	FM-PM	[21]
HoNi ₂	13	24*	33*	216*	528*	9	16	FM-PM	[22]
DySb	11	...	15.6*	...	140*	...	9	AFM-FM	[23]
HoCuSi	9	17*	33*	136*	495*	8	15	AFM-FM	[24]
Ho ₃ Ni ₂	33	9.7*	21.7*	165*	477*	17	22	FM-PM	[20]
NdMn ₂ Ge _{0.4} Si _{1.6}	36	12.3*	18*	111*	270*	9	15	AFM-FM	[25]
ErNi ₂	7	11.2*	20.3*	100*	324*	9	16	-----	[11]
Dy _{53.8} Co _{17.3} Al _{28.9} H _{170.6}	6	10.9*	17.5	-	-	-	-	AFM-PM	[26]
ErRu ₂ Si ₂	5.5	10.9*	17.5*	87*	272*	8	16	AFM-PM	[27]

*Valor estimado a partir de la curva $\Delta S_M(T)$ que se reporta.

**Los autores de la referencia 6 comparan sus resultados teóricos con los de la referencia 17 citada, la cual es un artículo no publicado (esto es, [17] Tiezhong Ma, K. A. Gschneidner, Jr., and V. K. Pecharsky, unpublished).

Bibliografía del capítulo 3.

[1] Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses, R.C. Budhani, T.C Goel, K.L Chopra, Mater. Sci. **4**, 549 (1982).

[2] S.S. Deodhar, P.J. Ficalora, High Temp. Sci. **8**, 185, (1976).

[3] A. S. Markosyan, Fiz. Tverd. Tela **23**, 1153 (1981).

- [4] Magnetic Studies on TbNi₂ and DyNi₂, H. Oesterreicher, J. Stanley, and R. Pitts, Phys Status Solid (a) 12, K65 (1972).
- [5] Mössbauer study of hydrogen absorption in Dy, DyMn₂, DyFe₂, DyCo₂, and DyNi₂, R.L. Cohen, K.W. West, F. Oliver, and K.H.J. Buschow, Phys. Rev. B **21**, 941 (1980).
- [6] Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect of DyAl₂, ErAl₂, and DyNi₂, P. J. von Ranke, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, Jr, Phys. Rev. B **58**, 12110 (1998).
- [7] Magnetic Characteristics of Laves Phases Containing Lanthanide Metals Combined with Nickel, E. A. Skrabek and W. E. Wallace, J. Appl. Phys. **34**, 1356 (1963).
- [8] Magnetic properties of a DyNi₂ single crystal, D. Gignoux, and F. Givord, Solid State Commun. **21**, 499, (1977).
- [9] Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms, Anthony Arrott., Phys Rev. **108**, 1394 (1957).
- [10] Magnetocaloric properties of as-quenched Ni_{50.4}Mn_{34.9}In_{14.7} ferromagnetic shape memory alloy ribbons, J.L. Sánchez Llamazares, C. García, B. Hernando, V.M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, J. González, Appl. Phys. A **103**, 1125 (2011).
- [11] A comparative study of the magnetocaloric effect in RNi₂ (R= Dy, Ho, Er) intermetallic compounds, E.J.R. Plaza, V.S.R. de Sousa, M.S. Reisc, P.J. von Ranke, J. Alloys Compd. **505**, 357 (2010).
- [12] V. K. Pecharsky, comunicación privada (2012),
- [13] Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder, M. Sato and Y. Ishii, J. Appl. Phys. **66**, 983 (1989).
- [14]. Julia Lyubina, Michael D. Kuz'min, Konstantin Nenkov, Oliver Gutfleisch, Manuel Richter, Devo L. Schlagel, Thomas A. Lograsso, and Karl A. Gschneidner, Jr., Phys. Rev. B **83**, 012403 (2011).
- [15] The Magnetocaloric Effect and its Applications, A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, (Bristol: Institute of Physics Publishing) (2003).
- [16] K. A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky, A. O. Pecharsky and C. B. Zimm, Mater. Sci. Forum **315**, 69 (1999).

- [17] General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity, M.E Wood and W.H Potter, *Cryogenics* **25**, 667, (1985).
- [18] Large reversible magnetocaloric effect in TbCoC₂ in low magnetic field, B. Li, W. J. Hu, X. G. Liu, F. Yang, W. J. Ren, X. G. Zhao, and Z. D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 242508 (2008).
- [19] Giant reversible magnetocaloric effect in antiferromagnetic GdCo₂B₂ compound, Lingwei Li, Katsuhiko Nishimura, and Hiromitsu Yamane, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 102509 (2009).
- [20] Magnetic properties and magnetocaloric effects in R₃Ni₂ (R= Ho and Er) compounds, Q. Y. Dong, J. Chen, J. Shen, J. R. Sun, and B. G. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 132504, (2011).
- [21] Large reversible magnetocaloric effect in Er₃Co compound, Pramod Kumar, Niraj K. Singh, Ajaya K. Nayak, Arabinda Haldar, K. G. Suresh, *J. Appl. Phys.* **107**, 09A932 (2010).
- [22] Low temperature magnetocaloric properties of HoNi₂, A. M. Gomes, I. S. Oliveira, A. P. Guimarães, A. L. Lima, and P. J. von Ranke, *J. Appl. Phys.* **93**, 6939, (2003).
- [23] Giant magnetocaloric effect in the Ising antiferromagnet DySb, W. J. Hu, a_ J. Du, B. Li, Q. Zhang, and Z. D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 192505 (2008).
- [24] Giant reversible magnetocaloric effect in metamagnetic HoCuSi compound, J. Chen, B. G. Shen, Q. Y. Dong, F. X. Hu, and J. R. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 152501, (2010).
- [25] Magnetocaloric effect in layered NdMn₂Ge_{0.4}Si_{1.6}, J. L. Wang, S. J. Campbell, J. M. Cadogan, A. J. Studer, R. Zeng, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 232509 (2011).
- [26] Modification of magnetic and magnetocaloric properties of Dy–Co–Al bulk metallic glass introduced by hydrogen, H. Fu, M. Zou, and Niraj K. Singh, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 262509 (2010).
- [27] Giant magnetocaloric effect in antiferromagnetic ErRu₂Si₂ compound, Tapas Samanta, I. Das, and S. Banerjee, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 152506 (2007).

CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se estudió (por primera vez) la composición de fases, microestructura, propiedades magnéticas y magnetocalóricas de cintas recién solidificadas del compuesto intermetálico DyNi_2 , obtenidas por enfriamiento ultrarrápido usando la técnica de temple rotatorio o “melt spinning”. Sus principales conclusiones son las siguientes:

1. La solidificación rápida empleando la técnica de temple rotatorio, o “melt spinning”, resultó un método efectivo para obtener directamente desde el fundido cintas monofásicas microcristalinas del compuesto intermetálico DyNi_2 . Esto evita la necesidad de realizar tratamientos térmicos prolongados para obtener este material como en el caso de aleaciones en bulto.

2. La estequiometría de la aleación de partida se reprodujo en las cintas y la fase DyNi_2 cristalizó en una estructura cúbica tipo MgCu_2 (C15) propia de las fases de Laves. La misma presenta una transición magnética de segundo orden a 21.5 K y una magnetización de saturación a 2 K de $157 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$.

3. Las cintas mostraron:

(a) una entropía magnética máxima $|\Delta S_M^{peak}|$ para una variación de campo magnético de 5 T (2 T) de 23.5 (13.5) $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, lo que resulta un 10 (25) % mayor que la reportada para aleaciones policristalinas en bulto. Esto se explica por el carácter anisotrópico del EMC en este material junto con la existencia de cierta orientación preferencial del eje de fácil magnetización de los cristales según la dirección de la cinta;

(b) una capacidad de refrigeración $RC-1$ para una variación de campo magnético de 5 T (2 T) de 519 (209) Jkg^{-1} . Ésta es muy elevada y comparable, o en algunos casos superior, con lo reportado para aleaciones policristalinas en bulto de varios

materiales con temperaturas de transición magnética cercana a la del DyNi₂. Con respecto a lo reportado para aleaciones policristalinas en bulto *RC-1* resultó mayor en un 19 (49) %. Además, el material no presentó pérdidas por histéresis significativas en el rango de temperatura que comprende al semiancho de la curva de entropía magnética $\Delta S_M(T)$ que lleven a una disminución de la capacidad de refrigeración, esto es, el efecto magnetocalórico es prácticamente reversible.

4. El alto valor en capacidad de refrigeración que muestran las cintas del compuesto intermetálico DyNi₂ comparado con otros materiales que presentan una temperatura de transición magnética cercana, permite decir que es un material con buenas características para su utilización en la tecnología de refrigeración magnética en el rango de las bajas temperaturas.



ANEXO

Anexo: Artículo científico en que se recogen los resultados de la tesis.

Texture-induced enhancement of the magneto-caloric response in melt-spun DyNi₂ ribbons

P. J. Ibarra-Gaytan¹, C. F. Sánchez-Valdes,² J. L. Sánchez Llamazares¹, Pablo Álvarez-Alonso,³ Pedro Gorria,⁴ and J. A. Blanco⁵

¹*Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José 2055 Col. Lomas 4^a, San Luis Potosí, S.L.P. 78216, Mexico*

²*Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain*

³*Departamento de Electricidad y Electrónica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 48940 Leioa, Spain*

⁴*Departamento de Física, EPI, Universidad de Oviedo, 33230 Gijón, Spain*

⁵*Departamento de Física, Universidad de Oviedo, Calvo Sotelo s/n, 33007 Oviedo, Spain*

The magneto-caloric properties of melt-spun ribbons of the Laves phase DyNi₂ have been investigated. The as-quenched ribbons crystallize in a single-phase MgCu₂-type crystal structure (C15; space group $Fd\bar{3}m$) exhibiting a saturation magnetization and Curie temperature of $M_S = 157 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ and $T_C = 21.5 \text{ K}$, respectively. For a magnetic field change of 2 T, ribbons show a maximum value of the isothermal magnetic entropy change $|\Delta S_M^{\text{peak}}| = 13.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, and a refrigerant capacity $RC = 209 \text{ J kg}^{-1}$. Both values are superior to those found for bulk polycrystalline DyNi₂ alloys (25 and 49%, respectively). In particular, the RC is comparable or larger than that reported for other potential magnetic refrigerants operating at low temperatures, making DyNi₂ ribbons promising materials for use in low-temperature magnetic refrigeration applications.

Keywords: DyNi₂ intermetallic compound; melt-spun ribbons; magnetic entropy change; magnetic refrigerant capacity.